






EMULSION POLYMERIZATION OF FLUORINATED MONOMERS**Publication number:** JP2006513303T**Publication date:** 2006-04-20**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:** C08F2/26; B01F17/42; C08F14/18; C08F2/12;
B01F17/42; C08F14/00;**- european:** C08F14/18**Application number:** JP20040567429T 20031205**Priority number(s):** US20030350457 20030124; WO2003US40145
20031205**Also published as:** WO2004067588 (A)
 EP1622949 (A1)
 EP1622949 (A0)
 CN1742027 (A)
 AU2003300980 (A1)**Report a data error he**

Abstract not available for JP2006513303T

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-513303

(P2006-513303A)

(43) 公表日 平成18年4月20日 (2006.4.20)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8F 2/26 (2006.01)		CO8F 2/26	Z	4D077
BO1F 17/42 (2006.01)		BO1F 17/42		4J011

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2004-567429 (P2004-567429)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成15年12月5日 (2003. 12. 5)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成17年9月22日 (2005. 9. 22)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/040145		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02004/067588		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成16年8月12日 (2004. 8. 12)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	10/350, 457		ム センター
(32) 優先日	平成15年1月24日 (2003. 1. 24)	(74) 代理人	100092783
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(74) 代理人	100093676
			弁理士 小林 純子
		(74) 代理人	100114409
			弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化モノマーの乳化重合

(57) 【要約】

フッ素化モノマーの乳化重合における界面活性剤の乳化剤 (surfactant emulsifiers) としての過フッ素化ポリマー及び／又はフッ素化イオノマーの使用。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも約 1000 g/モルの分子量を有するフッ素化界面活性剤を乳化重合プロセスに添加することを含む方法。

【請求項 2】

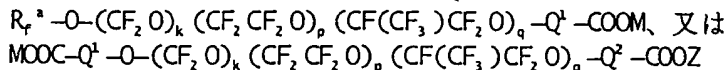
前記フッ素化界面活性剤は 1 個以上の親水性基を有するパーフルオロポリエーテルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記親水性基はカルボン酸基及びその塩を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記パーフルオロポリエーテルは、式



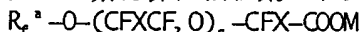
(式中、k、p 及び q はそれぞれ 0～15 の値を表し、 R_f^a は炭素原子数 2～4 のパーフルオロアルキル基を表し、M 及び Z はそれぞれ水素又はカチオンを表し、 Q^1 及び Q^2 はそれぞれ独立して $-CF_2-$ 又は $CF(CF_3)-$ を表す) を有する化合物を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記カチオンは 1 価カチオンである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記フッ素化界面活性剤は、式

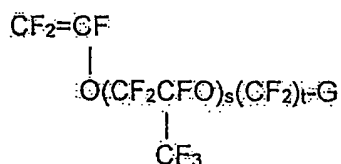


(式中、 R_f^a は炭素原子数 2～4 のパーフルオロアルキル基を表し、M は水素又はカチオンを表し、X は水素原子又はフッ素原子を表し、r は 2～15 の値を有する) を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記フッ素化界面活性剤は、式

【化 1】



(式中、s は 0、1 又は 2 であり、t は 2～4 の整数であり、G は 1 個以上の親水性基を含む部分である)

のモノマーから誘導可能な反復単位を有するパーフルオロポリマーを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記親水性基は、非イオン基、アニオン基又はカチオン基である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記非イオン基は $-SO_2F$ 、ヒドロキシアルキレン、ヒドロキシアリーレン、又は式 $-COOR$ (式中、R は炭素原子数 1～3 のアルキル基である) のエステルを含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記アニオン基はカルボキシル基又はスルホネート基を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記カチオン基はアルキルアンモニウム基を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素化モノマーの乳化重合における界面活性剤乳化剤としての有機機能性 (organofunctional) 過フッ素化ポリマー及び／又はフッ素化イオノマーの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素化モノマー及び過フッ素化モノマーの乳化重合は、アンモニウムパーフルオロオクタノエート、及びフルオロテロマー又はスルホンアミド酸の他の塩などのフッ素化界面活性剤の存在下で典型的に行われる。これらの低分子量界面活性剤は環境に存続し、身体から望ましくないほどにゆっくり生排泄する場合もある。結果として、これらの材料の使用は一部の人々によって望ましくないと考えられている。

【0003】

撥油及び撥水性の基材、特に生地 (textile) のような繊維基材を製造するための組成物は技術上古くから知られてきた。繊維基材、特に服飾品などの生地を処理する時、生地がその外観及び感触を可能な限り多く保持することが必要なことである。従って、基材に撥液特性を提供するためにいかなる処理においても被着させることができる組成物の量は限定される。多い量は基材の外観及び感触の乱れの原因になり、多くの用途において無用にするからである。結果として、基材を処理するために用いられる組成物は低塗布レベルで有効であることが必要である。

【0004】

フルオロケミカル化合物は、基材、特に生地基材に撥油性及び撥水性を提供する際に非常に有効であるとして周知されている。市販されているフルオロケミカル化合物は低レベルで被着させることが可能であり、これらの低いレベルで必要な撥油及び撥水の特性を提供する際に一般に有効である。

【0005】

しかし、市販されているフルオロケミカル組成物は、低分子量フルオロケミカル製品をベースとする、という欠点を有するか、又は高分子製品をベースとする場合、製造プロセスからの汚染物として存在しうる、及び／又は組成物中の化合物の部分分解から経時的に形成されうる残留低分子量フルオロケミカル化合物を一般に含む。環境の側面から、こうした低分子量フルオロケミカル製品をフルオロケミカル処理組成物から排除することが望ましいであろう。

【0006】

生地を処理するために教示されたフルオロケミカルは、パーフルオロアルキル基を有するビニルエーテルをベースとするポリマーを含む。例えば、(特許文献1)には、絹又はレーヨンと似た物理的特性を有するポリエステル布地 (fabric) を製造するために製造プロセス中にポリエステル布地を処理するための $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$ (式中、Rはフッ素化基を表すことが可能である) のコポリマーの使用が開示されている。

【0007】

(特許文献2)には、無水マレイン酸と式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_f$ (R_f は過フッ素化基を表す) のモノマーのコポリマーを用いて生地に汚れ反発及び汚れ剥離の特性を提供することが開示されている。 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}_f$ のホモポリマーは(特許文献3)で開示されており、生地を撥油性及び撥水性にするために適することが記載されている。前述したフルオロケミカル組成物はすべてフッ素化主鎖をもたないフッ素含有ポリマーをベースとする。

【0008】

例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 及びテトラフルオロエチレン (TFE) のコポリマーなどのフッ素化主鎖を有するフルオロポリマーは、撥液特性を含む種々の特性を基材に提供するために基材を被覆することについて知られている。フルオロポリマーは、例えば、調理道具に所望の剥離特性を提供するために調理道具上に被覆されてきた。フッ素化主鎖を有するフルオロポリマーは、(特許文献4)、(特許文献5)、(特許

文献 6)、(特許文献 7)、(特許文献 8)、(特許文献 9)、(特許文献 10)、(特許文献 11)、(特許文献 12)、(特許文献 13)、(特許文献 14)、(特許文献 15) 及び(特許文献 16) で開示されている。しかし、撥液性塗料として有効であるために、多い量でフルオロポリマー塗料を被着させることが教示されてきた。しかし、こうした厚い塗料は、生地基材の外観及び感触を実質的に、すなわち、こうした生地が服飾品中で用いるために適さない程度に変えるので生地を処理するために適さない。時には、こうした塗料は、次に行なわれる高温での焼成工程に供される。それは、処理のために必要とされる繊維基材の多くを一般に破壊する。

【0009】

例えば、(特許文献 17) には、セラミックなどの基材を被覆するため、又は生地に含浸させるために PTFE 及び TFE とパーフルオロビニルエーテル (PVE) とのコポリマーを含有する水性分散液が開示されている。しかし、処理溶液中のフルオロポリマーの量は少なくとも 25 重量%であり、かなり厚い被膜をもたらす。更に、塗料は、420℃の温度で焼成工程に供され、それは服飾品のために用いられる多くの繊維材料を破壊するであろう。

【0010】

(特許文献 18) には、生地の含浸のための TFE と PVE の特定のコポリマーの水性分散液が開示されている。再び、含浸の際に被着されるフルオロポリマーのレベルは、生地の外観及び感触が実質的に影響を受けるほどに高い。従って、含浸された材料は、衣服 (clothes) の外観が二次的な問題である無塵衣服又は耐薬品性衣服などの特殊な用途において一般に有用であるのみである。

【0011】

(特許文献 19) には、高い耐候性、及び撥水性、撥油性などの良好な撥液特性及び／又は染み反発性を有する塗料を製造するための硬化性フルオロオレフィンポリマーが開示されている。しかし、厚い塗料は、これらの特性を達成するために明らかに必要とされている。

【0012】

従って、先行技術のフルオロケミカル組成物の欠点の多くを示さない代替フルオロケミカル組成物を見いだすことが望ましいであろう。生地の外観に実質的に悪影響を及ぼさずに、すなわち、繊維基材が服飾品中で用いるために適するように、繊維基材、特に生地基材に撥油性及び撥水性を提供する際に有効であるフルオロケミカル組成物を見いだすことが特に望ましいであろう。好ましくは、フルオロケミカル組成物は、繊維基材に汚れ反発及び汚れ剥離の特性を提供することも可能である。望ましくは、フルオロケミカル組成物はより環境に優しく、低分子量フッ素化物質を実質的に含まない。フルオロケミカル組成物は、好ましくは、低分子量フッ素化物質の形成を実質的に避けるのに十分に安定である。フルオロケミカル組成物は、好ましくは、一般に用いられる生地処理剤と適合性でもあり、好ましくは、再現可能で確実な方法で顧客が被着させやすい。最後に、所望のフルオロケミカル組成物は、好ましくは、繊維基材に耐久性の撥液特性を提供することが可能である。

【0013】

【特許文献 1】 米国特許第 4, 929, 471 号明細書
【特許文献 2】 米国特許第 4, 029, 867 号明細書
【特許文献 3】 DE 第 1720799 号明細書
【特許文献 4】 米国特許第 4, 546, 157 号明細書
【特許文献 5】 米国特許第 4, 619, 983 号明細書
【特許文献 6】 米国特許第 4, 766, 190 号明細書
【特許文献 7】 米国特許第 5, 110, 385 号明細書
【特許文献 8】 米国特許第 5, 969, 066 号明細書
【特許文献 9】 米国特許第 3, 450, 684 号明細書
【特許文献 10】 米国特許第 4, 035, 565 号明細書

40

50

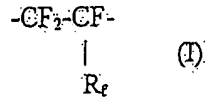
- 【特許文献11】 米国特許第4, 368, 308号明細書
 【特許文献12】 米国特許第4, 418, 186号明細書
 【特許文献13】 米国特許第4, 654, 394号明細書
 【特許文献14】 米国特許第4, 840, 998号明細書
 【特許文献15】 米国特許第5, 639, 838号明細書
 【特許文献16】 米国特許第3, 136, 745号明細書
 【特許文献17】 EP第965, 055号明細書
 【特許文献18】 米国特許第4, 670, 328号明細書
 【特許文献19】 EP第186186号明細書
 【特許文献20】 米国特許第3, 635, 926号明細書 10
 【特許文献21】 米国特許第4, 262, 101号明細書
 【特許文献22】 米国特許第2, 567, 011号明細書
 【特許文献23】 米国特許第2, 732, 398号明細書
 【特許文献24】 米国特許第2, 809, 990号明細書
 【特許文献25】 EP第219065号明細書
 【特許文献26】 EP第524585号明細書
 【特許文献27】 EP第566974号明細書
 【特許文献28】 EP第632009号明細書
 【特許文献29】 EP第731081号明細書
 【特許文献30】 国際公開第99/62858号パンフレット 20
 【特許文献31】 国際公開第99/62830号パンフレット
 【特許文献32】 DE第19932771号明細書
 【特許文献33】 EP第219065号明細書
 【特許文献34】 米国特許第5, 608, 022号明細書
 【特許文献35】 国際公開第00/52060号パンフレット
 【特許文献36】 米国特許第5, 453, 477号明細書
 【特許文献37】 国際公開第97/17381号パンフレット
 【特許文献38】 米国特許第4, 668, 726号明細書
 【特許文献39】 米国特許第4, 215, 205号明細書
 【特許文献40】 米国特許第4, 024, 178号明細書 30
 【特許文献41】 米国特許第3, 896, 251号明細書
 【特許文献42】 国際公開第93/22282号パンフレット
 【特許文献43】 米国特許第5, 132, 028号明細書
 【特許文献44】 米国特許第5, 817, 249号明細書
 【特許文献45】 米国特許第4, 977, 219号明細書
 【特許文献46】 米国特許第4, 587, 301号明細書
 【特許文献47】 米国特許第4, 487, 964号明細書
 【特許文献48】 米国特許第3, 755, 242号明細書
 【特許文献49】 米国特許第3, 450, 562号明細書
 【特許文献50】 米国特許第5, 817, 249号明細書 40
 【非特許文献1】 ダグラス・ウィックス (Douglas Wicks) 及びゼノW・ウィックス・ジュニア (Zeno W. Wicks Jr.) 著「ブロックイソシアネート III: パートA, メカニズム及びケミストリー (Blocked Isocyanate III): Part. A, Mechanisms and Chemistry)」, Progress in Organic Coatings, 36 (1999), p. 14-172
 【発明の開示】
 【課題を解決するための手段】
 【0014】
 一態様において、本発明は、少なくとも1000g/モルの分子量を有するフッ素化界 50

面活性剤を用いてモノマー、例えばフッ素化モノマーを乳化重合する方法を提供する。

【0015】

もう一つの態様において、本発明は、繊維基材を撥油性及び／又は撥水性にするためのフルオロケミカル組成物を提供する。フルオロケミカル組成物は、部分的に又は完全にフッ素化された主鎖を有するとともに一般式

【化2】



(式中、 R_f は少なくとも2個の原子の鎖長を有するとともに少なくとも1個の炭素原子を有する過フッ素化有機基を表す)

に対応する1個以上の反復単位を含むフルオロポリマーの溶液又は分散液を含む。フルオロポリマーの量は、典型的には、処理されるべき基材上のフルオロポリマーの所望のレベルを達成するように選択される。典型的には、フルオロケミカル組成物中のフルオロポリマーの量は、(組成物の全重量を基準にして)典型的には4重量%以下、例えば、0.01重量%～4重量%の間、好ましくは0.05重量%～3重量%の間である。フルオロポリマーのより多い量も、特に繊維基材による組成物の吸収が少ない場合に用いることが可能である。

【0016】

本発明のフルオロケミカル組成物は、繊維基材の外観に実質的に影響を及ぼさずに繊維基材に撥油性及び／又は撥水特性を提供するために有効であることが見出された。更に、フルオロケミカル組成物は、組成物中の低分子量(1000g/モル未満)の量が少ない、例えば0.5重量%以下、好ましくは1000ppm以下であるか、又はこうした物質が無でさえあるように製造することが可能である。また、組成物は、組成物が一般に長期間にわたって低分子量フッ素化物質を形成しないように高い化学的安定性を有する。フルオロケミカル組成物は、汚れ又は染み剥離特性と同様に汚れ反発性も更に提供することが可能である。汚れ又は染み剥離という用語は、汚れがついたか、又は染みがついた処理済み基材を汚れがついたか、又は染みがついた未処理基材より、例えば家庭での洗濯において容易に浄化できることを意味する。他方、汚れ／染み反発性は汚れに反発し、よって基材の汚れ又は染みを減らす能力を意味する。

【0017】

更なる態様において、本発明は上述したフルオロケミカル組成物による繊維基材の処理に関する。こうして得られた基材は、撥油性、撥水性、汚れ反発性などの良好な撥液特性を一般に有する。更に、処理済み基材は、良好な又は改善された汚れ／染み剥離特性も示すことが可能である。

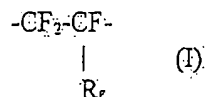
【0018】

本発明のなお更なる態様において、少なくとも1つの主表面の少なくとも1部上にフルオロケミカル組成物のフルオロポリマーを有する繊維基材、特に生地が提供される。こうした処理済み繊維基材上のフルオロポリマーの量は、基材の一般的な外観及び感触を保存するために繊維基材の重量を基準にして一般に3重量%未満であるのがよい。但し、基材の外観及び感触に悪影響を及ぼさずに被着させることができる量は、基材と処理に用いられるフルオロケミカル組成物の両方の性質に依存する。

【0019】

なおもう一つの態様において、本発明は、繊維基材の外観及び感触に実質的に影響を及ぼさずに、繊維基材に撥油性、撥水性、汚れ反発性及び／又は汚れ／染み剥離性を付与するためのフルオロケミカル組成物の使用に関する。このフルオロケミカル組成物は、部分的に又は完全にフッ素化された主鎖を有するとともに一般式

【化3】



(式中、 R_f は少なくとも2個の原子の鎖長を有するとともに少なくとも1個の炭素原子を有する過フッ素化有機基を表す)

に対応する1個以上の反復単位を含むフルオロポリマーの溶液又は分散液を含む。

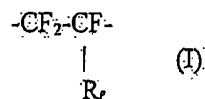
【0020】

「繊維基材の外観及び感触に実質的に影響を及ぼさずに」という用語は、繊維基材の外観及び感触が繊維基材の使用に関する主要な問題である例えば服飾品などの用途において支障なく処理済み基材を用いることができるように、処理済み基材が未処理基材とは外観が実質的に異なることを意味する。

【0021】

なお更なる態様において、本発明は、それぞれが部分的に又は完全にフッ素化された主鎖を有する第1のフルオロポリマーと第2のフルオロポリマーを含むフルオロポリマー混合物に関する。第1のフルオロポリマーは、一般式

【化4】



(式中、 R_f は少なくとも2個の原子の鎖長を有するとともに少なくとも1個の炭素原子を有する過フッ素化有機基を表す)

に対応する1個以上の反復単位を含む。一般式(I)による1個以上の反復単位は、少なくとも20モル%の量で第1のフルオロポリマー中に存在する。第2のフルオロポリマーは、一般式(I)による反復単位がないか、又は全量で18モル%以下の一般式(I)による反復単位を含む。

【0022】

こうしたフルオロポリマー混合物は、繊維基材の処理のために特に有効であることが見出された。特に、第2のフルオロポリマーが単独でフルオロポリマーの撥油特性の単なる付加をしばしば凌ぐ撥液特性の改善に寄与したことが見出された。従って、フルオロケミカル処理組成物のコストをそれによって下げることが可能である。第1のフルオロポリマーのコストが第2のフルオロポリマーより一般に高いからである。

【0023】

最後に、本発明は、前述したフルオロポリマー及び一般に非フッ素化有機化合物である更なる補助成分の溶液又は分散液を含むフルオロケミカル組成物であって、フルオロケミカル組成物で処理された繊維基材の撥水及び／又は撥油及び／又は汚れ／染み剥離の特性を更に改善することができるフルオロケミカル組成物に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

フルオロケミカル組成物中で用いるためのフルオロポリマー

フルオロケミカル組成物中で用いるためのフルオロポリマーは、部分的に又は完全にフッ素化された主鎖、特に部分的に又は完全にフッ素化された炭素主鎖を有するポリマーである。典型的には、本発明のフルオロポリマーは、炭素主鎖から本質的になる主鎖を有する。「完全にフッ素化された」という用語は、主鎖上のすべての水素原子がフッ素によって置換されたポリマー及び主鎖上のすべての水素原子がフッ素及び塩素又は臭素によって置換されたポリマーを含む。フルオロポリマーが部分フッ素化主鎖を有する場合、フルオロポリマーは、一般には少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも20重量%、より好ましくは少なくとも30重量%、最も好ましくは少なくとも50重量%のフッ素化レベ

ルを有する。

【0025】

フルオロポリマーは、一般式

【化5】

-CF₂-CF-

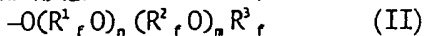


(式中、R_fは、少なくとも2個の原子の鎖長を有するとともに少なくとも1個の炭素原子を有する過フッ素化(すなわち、すべての水素原子がフッ素原子によって置換されている)有機基を表す)

に対応する1個以上の反復単位を有する。好ましくは、過フッ素化有機基の鎖長は少なくとも3原子である。特に好ましいR_f基は少なくとも4原子の鎖長を有し、その内、少なくとも3個は炭素原子である。

【0026】

R_f基の例には、任意に1個以上の酸素原子を含んでもよい過フッ素化脂肪族基が挙げられる。R_f基は特に直鎖又は分岐のパーフルオロアルコキシ基であってもよく、好ましくは、パーフルオロアルコキシ基は1~6個の間の炭素原子を有し、特定の例には、メトキシ、エトキシ及びn-プロポキシ基が挙げられる。R_f基は更に、例えば、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル及びパーフルオロヘキシルを含む2~8個の間の炭素原子を有する直鎖又は分岐のパーフルオロアルキル基であってもよい。なお更に、R_f基は直鎖又は分岐であってもよいパーフルオロポリエーテルであることが可能である。好ましい実施形態によると、R_f基は一般式



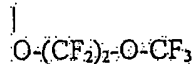
に対応する。式中、R¹_f、R²_fはそれぞれ独立して1、2、3、4、5又は6個の炭素原子を有する直鎖又は分岐のパーフルオロアルキレン基を表し、R³_fは1、2、3、4、5又は6個の炭素原子を有する直鎖、分岐又は環式のパーフルオロアルキル基を表し、n及びmはそれぞれ独立して0~10の整数を表す。好ましくは、n及びmの少なくとも一方は0とは異なる。式(II)による特に好ましいR_f基には、mが0であり、nが1であり、R¹_fが-CF₂CF₂-, -CF₂CF(CF₃)-又はCF₂CF₂CF₂-であり、R³_fが1、2、3、4、5又は6個の炭素原子を有する直鎖、分岐又は環式のパーフルオロアルキル基、特にパーフルオロメチル基を表す基、及びmとnの両方が0である基が挙げられる。

【0027】

フルオロケミカル組成物のフルオロポリマーが式(I)による反復単位の混合物を含んでもよいことは当業者によって理解されるであろう。例えば、フルオロポリマーは、例えば、R_f基が式

【化6】

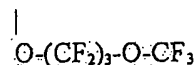
-CF₂-CF-



に対応する反復単位と式

【化7】

-CF₂-CF-



に対応する反復単位の混合物、又はパーフルオロ(プロピルビニル)エーテルと式CF₂=CF-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂CF₃のモノマーの組み合わせから誘導された反復単位の混合物な

どの上の式 (II) に対応する反復単位の混合物を含んでもよい。

【0028】

フルオロケミカル組成物によって達成できる撥液特性は、式 (I) による反復単位のフルオロポリマー中での存在に大いに依存する。しかし、こうした反復単位の必要な量は、一般に、式 (I) による反復単位の特定の性質及び構造に依存する。典型的には、式 (I) による反復単位の少なくとも 1 モル%のレベルは、フルオロケミカル組成物により所望の撥油性及び／又は撥水性を達成するために必要である場合がある。撥液特性は、式 (I) の反復単位の量を増やすことにより一般に改善され、式 (I) の反復単位の量は、好ましくは少なくとも 5 モル%、より好ましくは少なくとも 10 モル%、最も好ましくは少なくとも 15 モル%である。反復単位の典型的な量は、10 モル%～80 モル%の範囲内、
例えば 30 モル%～50 モル%の間である。一般式 (I) による反復単位のみを含むフルオロポリマーも用いてもよく、このフルオロポリマーで処理された繊維基材上に優れた撥液特性をもたらすことが見出された。式 (I) の反復単位のより多い量は一般に性能を改善するけれども、それによってフルオロポリマーのコストも増加する。これらの反復単位を誘導するモノマーが一般に高価であるからである。

【0029】

本発明の特定の実施形態において、フルオロケミカル組成物は、それぞれが部分的に又は完全にフッ素化された主鎖を有する第 1 のフルオロポリマー及び第 2 のフルオロポリマーを含むフルオロポリマー混合物を含む。第 1 のフルオロポリマーは、上述した一般式 (I) に対応する 1 個以上の反復単位を含む。一般式 (I) によるこれらの 1 個以上の反復単位は、少なくとも 20 モル%の量で第 1 のフルオロポリマー中に存在する。第 2 のフルオロポリマーは、18 モル%以下の合計量で式 (I) の反復単位を含む。第 2 のフルオロポリマー中の反復単位の量は、ずっとより少なくても、例えば 10 モル%以下又は 5 モル%以下であってもよい。更に、たとえ 1 モル%未満しか、又は実質的に全く反復単位が第 2 のポリマー中に存在しないとしても、第 2 のポリマーの有益な効果は認められた。特に、第 2 のフルオロポリマーが単独で用いられた場合に撥液特性を全く提供しない (式 (I) の反復単位を含まない場合) か、又は限定された程度しか提供しないけれども、しかしながら、第 2 のフルオロポリマーは、第 1 のフルオロポリマーと混合して用いられた場合に撥液特性を改善することが可能である。フルオロポリマーが 3 種以上のフルオロポリマーの混合物を含んでもよい、すなわち、反復単位の含有率が異なる更なるフルオロポリマーを混合物中に含んでもよいことは当業者によって認められるであろう。

【0030】

一般に、第 2 のフルオロポリマー対第 1 のフルオロポリマーのいかなる比を混合物中で用いてもよく、最適な比は、混合物中で用いられるフルオロポリマーの性質、繊維基材の性質、被着される混合物の量及び必要な撥液性のレベルに依存する。最適な比は、日常の実験を通して容易に決定することが可能である。第 2 のフルオロポリマー対第 1 のフルオロポリマーの重量比は、一般には 9 : 1～1 : 9 の間、好ましくは 8 : 2～1 : 1 の間である。従って、式 (I) の反復単位を全く又は殆ど含まない第 2 のフルオロポリマーに富む (第 2 のフルオロポリマーの第 1 のフルオロポリマーに対する 1 以上の重量比を有する) 混合物は良好な撥液特性をもたらすことが見出された。しかし、こうした混合物中の一般式 (I) による反復単位の全量は、良好な撥液性レベルを達成するために一般には少なくとも 1 モル%、好ましくは少なくとも 5 モル%であるのがよい。

【0031】

フルオロポリマー混合物は、所望の比で第 1 のフルオロポリマーと第 2 のフルオロポリマーを合わせて混合することにより調製してもよいが、又は別法としてフッ素化モノマーの重合中に組成ドリフト(drift)を可能にするか、又は提供することにより調製することが可能である。後者の場合、式 (I) による反復単位の含有率が異なるフルオロポリマーの 2 つ以上のフラクションを調製することが可能である。式 (I) による反復単位の低い含有率を有するフラクションは一般にアセトンに可溶性であるのに対して、反復単位に富むフラクションは一般にアセトンに不溶性である。

【0032】

フルオロポリマー混合物の使用の重要な利点は、高い性能レベルをなお達成しつつ処理組成物の全コストを下げる事が可能であることである。

【0033】

上の式 (I) による反復単位は、一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ (III) (式中、 R_f は上で定義されたのと同じ意味を有する) を有する対応するビニルモノマーから誘導することが可能である。

【0034】

特定の実施形態によると、フルオロケミカル組成物は、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン及びトリクロロエチレンならびに上の式 (III) に対応するモノマーからなる群から選択された少なくとも1種のフッ素化モノマー、特にフッ素化オレフィン系モノマーのコポリマーを含む。フルオロポリマーは、一般には0~70モル%の間、好ましくは0~60モル%の間、より好ましくは0~40モル%の間のテトラフルオロエチレンから誘導された反復単位、0~95モル%の間、好ましくは20~80モル%の間、より好ましくは30~75モル%の間のフッ化ビニリデンから誘導された反復単位を含み、よってフッ化ビニリデン及びテトラフルオロエチレンから誘導された反復単位の合計量は、一般には0~95モル%の間、好ましくは20~90モル%の間、より好ましくは30~90モル%の間である。

【0035】

フルオロケミカル組成物のフルオロポリマーは、他のフッ素化モノマー及び/又は非フッ素化モノマーから誘導された更なる反復単位を含んでもよい。更なるフッ素化モノマーの例には、ヘキサフルオロプロピレンが挙げられ、非フッ素化モノマーの例には、エチレン及びプロピレンが挙げられる。こうした更なる反復単位の量は広く異なってもよく、0モル%~80モル%であることが可能である。存在する時、更なる反復単位の量は、好ましくは1モル%~50モル%の間、より好ましくは5モル%~20モル%の間である。

【0036】

更なる実施形態において、フルオロポリマーは、上の式 (III) のモノマー及びエチレン及び/又はプロピレンなどの1種以上の非フッ素化モノマーからも誘導してよい。

【0037】

本発明のフルオロケミカル組成物中で使用できるフルオロポリマーの特定の例は、テトラフルオロエチレンと、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、パーフルオロ (メトキシエチルビニル) エーテル、パーフルオロ (プロピルビニル) エーテル (PPVE-1)、パーフルオロ (2-(n-プロポキシ) プロピルビニル) エーテル (PPVE-2) 及びパーフルオロ (エトキシエチルビニル) エーテルなどのパーフルオロビニルエーテルとのコポリマー、テトラフルオロエチレンと、ヘキサフルオロプロピレンと、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、パーフルオロ (メトキシエチルビニル) エーテル、PPVE-1、PPVE-2 及びパーフルオロ (エトキシエチルビニル) エーテルなどのパーフルオロビニルエーテルとのコポリマー、フッ化ビニリデンと、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、PPVE-1、PPVE-2、パーフルオロ (メトキシエチルビニル) エーテル及びパーフルオロ (エトキシエチルビニル) エーテルなどのパーフルオロビニルエーテルとのコポリマー、フッ化ビニリデンと、テトラフルオロエチレンと、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、パーフルオロ (メトキシエチルビニル) エーテル、PPVE-1、PPVE-2 及びパーフルオロ (エトキシエチルビニル) エーテルなどのパーフルオロビニルエーテルとのコポリマー、フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレンと、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、PPVE-1、PPVE-2、パーフルオロ (メトキシエチルビニル) エーテル及びパーフルオロ (エトキシエチルビニル) エーテルなどのパーフルオロビニルエーテルとのコポリマー、ならびにフッ化ビニリデンと、テトラフルオロエチレンと、ヘキサフルオロプロピレンと、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、PPVE-1、PPVE-2、パーフルオロ (メトキシエチルビニル) エーテル及びパーフルオロ (エトキシエチルビニル) エーテルなどのパーフルオロビニルエーテルと

のコポリマーである。

【0038】

フルオロポリマーを製造する方法

上述したフルオロポリマーは、知られている乳化重合反応、例えば（特許文献20）及び（特許文献21）で開示された、例えば水性乳化重合を用いて製造することが可能である。

【0039】

好ましくは、フルオロポリマーは水性乳化重合を通して製造される。水性乳化重合において、モノマーは、一般にラジカル開始剤及びフッ素化界面活性剤又は乳化剤、好ましくは非テロゲニック乳化剤の存在下で水相中で重合させる。乳化剤は、水相の重量を基準にして一般には1重量%未満、例えば、0.1～1重量%の量で用いられる。フッ素化乳化剤の例には、アルキル鎖中に4～11個の炭素原子を有する直鎖又は分岐のパーフルオロアルキル含有カルボン酸及びスルホン酸の塩、特にアンモニウム塩が挙げられる。分岐パーフルオロアルキル含有カルボン酸及びスルホン酸の塩が直鎖のものより有効であることが見出された。特定の例には、パーフルオロオクタン酸アンモニウム塩（APFO、（特許文献22）に記載されたもの）、 $C_8F_{17}SO_3Li$ （バイエルAG（Bayer AG）から市販されている）、 $C_8F_{17}SO_3Li$ 及び $C_8F_{17}SO_3K$ （（特許文献23）に記載されたもの）が挙げられる。パーフルオロアルキル含有カルボン酸塩の更なる例は $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$ （（特許文献24）に記載されたもの）である。

【0040】

使用できるなお更なる乳化剤には、（特許文献25）で開示されたようなパーフルオロポリエーテルカルボキシレート乳化剤が挙げられる。しかし、APFOは重合の終わりに重合製品からより容易に除去できるので好ましい乳化剤である。

【0041】

水性乳化重合において用いられるフッ素化界面活性剤を回収し再循環するために幾つかの方法が知られている。こうした方法は、例えば、（特許文献26）、（特許文献27）、（特許文献28）、（特許文献29）、（特許文献30）、（特許文献31）及び（特許文献32）で開示されている。これらの方法のいずれも、乳化重合の後で残りの一切のフッ素化界面活性剤を除去する、及び／又は最小化するために本発明において有利に実施することが可能である。

【0042】

本発明の実施形態によると、乳化重合は少なくとも約1000g/モルの分子量を有するフッ素化界面活性剤を用いて行ってもよい。適するフッ素化高分子界面活性剤又はフッ素化高分子界面活性剤の例には、カルボン酸基又はカルボン酸の塩などの1個以上の親水性基、特にイオン基を有するパーフルオロポリエーテルが挙げられる。パーフルオロポリエーテル界面活性剤の例には、

式(IV) $R_f^*-O-(CF_2O)_k(CF_2CF_2O)_p(CF(CF_3)CF_2O)_q-Q^1-COOM$ 、又は

式(V) $MOOC-Q^1-O-(CF_2O)_k(CF_2CF_2O)_p(CF(CF_3)CF_2O)_q-Q^2-COOZ$

による界面活性剤が挙げられる。

式中、k、p及びqはそれぞれ0～15、典型的には0～10又は12の値を表し、k、p及びqの合計は、数平均分子量が少なくとも約1000g/モルであり、 R_f^* は炭素原子数2～4のパーフルオロアルキル基を表し、M及びZはそれぞれ独立して水素又はカチオン、好ましくは、アンモニウム又はアリカリ金属イオンなどの1価カチオンを表し、 Q^1 及び Q^2 はそれぞれ独立して $-CF_2-$ 又は $CF(CF_3)-$ を表す。

【0043】

式(IV)のフッ素化界面活性剤の例には、式(VI) $R_f^*-O-(CFXCF_2O)_r-CFX-COOM$ に対応する界面活性剤が挙げられる。

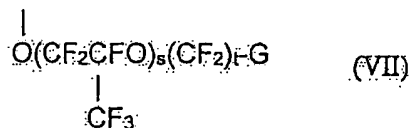
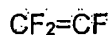
式中、 R_f^* 及びMは式(IV)で定義された通りの意味を有し、Xは水素原子又はフッ素原子であり、rは2～15の値を有する。こうしたフッ素化界面活性剤の例は（特許文献33）で開示されている。式(IV)又は式(V)による市販されている界面活性剤には、

オウシモントSpA (Ausimont SpA) から入手できる「フルオロリンク (FLUOROLINK)」(商標) C、すべてデュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (DuPont de Nemours and Company) から入手できる「クリトックス (KRYTOX)」(商標) 157FSL、「クリトックス (KRYTOX)」(商標) 157FSM及び「クリトックス (KRYTOX)」(商標) 157FSHが挙げられる。

【0044】

使用できるなお更なるフッ素化高分子界面活性剤には、式

【化8】



10

(式中、sは0、1又は2であり、tは2～4の整数であり、Gは、非イオン基、アニオン基又はカチオン基などの1個以上の親水性基を含む部分である)のモノマーから誘導可能な反復単位を含むパーフルオロポリマーが挙げられる。適する非イオン基の例には、 SO_2F 、ヒドロキシアルキレン、例えば $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (nは1～18の整数である)、ヒドロシアリール及びエステル、例えば COOR (Rは炭素原子数1～3のアルキル基である)が挙げられる。適するアニオン基の例には、カルボキシル基、例えば CO_2M (Mは、水素、1価又は2価金属イオン (例えば、ナトリウム、カリウム又はマグネシウム))、アンモニウム (例えば、単純アンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、テトラアリアルアンモニウム) 又はホスホニウム (例えばテトラアルキルホスホニウム)、あるいはスルホネート基、例えば SO_3M (Mは上のように定義される)であってもよい。適するカチオン基の例には、アルキルアンモニウム基 (例えば、 $(\text{CH}_2)_n\text{NR}_3^+\text{Cl}^-$ (Rは水素、アルキル又はアリアルであってもよい))が挙げられる。好ましくは、フッ素化高分子界面活性剤は、テトラフルオロエチレンと式 (VII) によるモノマーのコポリマーである。こうしたコポリマー及びコポリマーの製造方法は、例えば、(特許文献34)及び(特許文献35)で開示されている。適するフッ素化高分子界面活性剤は、「ナフィオン (Nafion)」(商標)スーパーアシッド触媒 (例えば「ナフィオン (Nafion)」(商標) SE10172)としてデラウェア州ウィルミントンのイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. DuPont de Nemours & Co. (Wilmington, DE))から入手でき、「フレミオン (Flemion)」(商標)スーパーアシッドポリマーとして日本国大阪のアサヒ・ケミカル (Asahi Chemical Co. (Osaka, Japan))から、及び「アシペックス (Acipex)」(商標)スーパーアシッドポリマーとして日本国東京のアサヒ・ガラス (Asahi Glass Co. (Tokyo, Japan))からも入手できる。

【0045】

40

水性乳化重合は連続で行うことが可能であり、その場合、例えば、モノマー、水、任意に更なる乳化剤、緩衝剤及び触媒は最適な圧力及び温度下で攪拌された反応器に連続的に仕込む(フィードする)一方で、得られたエマルジョン又はサスペンションは連続で取り出される。別の技術は、原料を攪拌された反応器に仕込み、放置して原料を設定温度で規定時間にわたって反応させることによるか、又は原料を反応器に投入し、モノマーを反応器に仕込み、所望量のポリマーが生成するまで一定圧力を維持することによるバッチ重合又は半バッチ(半連続)重合である。重合は気体フッ素化モノマーの乳化重合のために用いられる標準容器又は従来型容器内で行うことが可能である。

【0046】

ラジカル重合のために、適するいかなる開始剤も、又は適するいかなる開始剤系、例え

50

ば過硫酸アンモニウム (APS) も、あるいはAPS/亜硫酸水素塩及び過マンガン酸カリウムなどのレドックス系も用いることが可能である。油溶性開始剤を重合において用いる場合、これらの開始剤を液体フッ素化モノマーの水性エマルジョンと混合することが一般には好ましい。本発明の目的において、油溶性開始剤は、水への溶解性を全くもたないか、又は水に不十分のみ溶解性を有する開始剤である。油溶性開始剤の例は、置換過酸化ジベンゾイル及びクメンヒドロペルオキシド、特に過酸化ビスパーフルオロプロピオニルである。

【0047】

重合系は、緩衝剤及び必要ならば錯体形成剤又は連鎖移動剤などの補助剤を含んでもよい。重合温度は10～180℃、典型的には30℃～100℃であってもよい。重合圧力は1～40 bar、典型的には3～30 barであってもよい。

【0048】

フルオロポリマーを製造するための特定の実施形態によると、重合において用いられる例えば液体パーフルオロビニルエーテルモノマーなどのあらゆる液体フッ素化モノマーをテトラフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンなどの他の気体状モノマーとの共重合の前にプレエマルジョン化してもよい。液体モノマーをプレエマルジョン化する利点は、より容易に液体モノマーをフルオロポリマーに導入することが可能であり、よってプロセスをより効率的にし、より良好な性能のフルオロポリマー、すなわち、より高い撥液特性をもたらすことができるフルオロポリマーを一般にもたらすことである。「液体フッ素化モノマー」という用語は、モノマーが温度及び圧力の周囲条件、すなわち20℃の温度及び1気圧の圧力で液体として一般に存在することを意味する。本発明に関連して「プレエマルジョン化」という用語は、液体フッ素化モノマーの重合の前にフッ素化乳化剤の助けによりフッ素化モノマーを水に乳化させることを意味する。

【0049】

フッ素化液体モノマーは、他のモノマーとの共重合の前に上述したようなフッ素化乳化剤の助けにより水中で乳化することが可能である。液体フッ素化モノマーのプレエマルジョン化はモノマー小滴を有するエマルジョンをもたらす。プレエマルジョンの平均小滴サイズは、1 μmを上回る平均直径から約150 nm又は遙かにより小さいに至るまでの範囲であることが可能である。平均小滴直径は、好ましくは500 nm以下、より好ましくは300 nm以下である。水性エマルジョンは、好ましくは少なくとも1時間、より好ましくは少なくとも3時間のポットライフ（硬化時間）を有するのがよい。ポットライフすなわち硬化時間は、モノマー小滴の10重量%が水性エマルジョンから沈殿するか、又は分離するために必要な時間として定義される。

【0050】

液体フッ素化モノマーの水性エマルジョンは、「ウルトラトラックス (Ultra-Turrax)」（イカ (Ika)）などの例えば高速ローターステーターミキサーなどの適する乳化装置によって便利に得ることが可能である。攪拌速度は、所望の乳化度及び安定性を達成するのに十分に高いのがよい。一般に、24000 rpm以上の攪拌速度を用いることが可能である。空気は乳化中に好ましくは排除される。プレエマルジョンの粒子サイズは、APVガウリン (APV Gaulin) 又はマイクロフルイディックス (Microfluidics) から入手できる高圧ホモジナイザにより更に下げることが可能である。

【0051】

液体フッ素化モノマーを乳化するために用いられるフッ素化乳化剤の量は、フッ素化モノマーの重量を基準にして一般には0.01～10重量%の間、好ましくは0.1～4重量%である。より多い量の乳化剤を使用できるけれども、それらの量が生成した液体フッ素化モノマーの水性エマルジョンの著しく長いポットライフにつながるとは限らない。更に、乳化剤の多い量の使用は、乳化剤を重合後に除去することが一般に必要であり、プロセスをより非効率にするので好ましくない。

【0052】

なお更に、水性乳化重合はフッ素化界面活性剤を添加せずに行ってもよい。こうした場合、用いられる開始剤又は開始剤系は、典型的には、水性乳化重合においてポリマー粒子を安定化させるのに十分なイオン末端基が生じるように選択される。フッ素化界面活性剤を添加せずに水性乳化重合を行うための一つの方法によると、過硫酸塩、例えば過硫酸アンモニウムなどの熱開始剤を用いて重合を開始させることが可能である。過硫酸塩は、典型的にはサルフェート末端基を生成させる。適切な過硫酸塩濃度及び温度を選択することにより、所望量のラジカル及び重合粒子を生成させることが可能である。例えば、高い初期開始剤濃度を選択すると、形成されるラジカル及び粒子の数を増やす。同様に、高温で開始することにより、より多いラジカル数が生じる。従って、重合は第1の温度で開始させてもよく、その後、この温度は開始の初期期間(initial period)後に下げてもよい。初期期間は、重合反応の開始から典型的には1～60分の間、例えば5～20分の間である。必要ならば、更なる開始剤を重合中に添加してもよいが、これは必須ではない。開始投入における開始剤の量は、生成されるべきポリマーの全重合を基準にして一般には0.01～2.0重量%の間、好ましくは0.1～1.8重量%の間、より好ましくは0.3～1.6重量%の間である。(より高い温度を用いる時)開始段階で用いる温度は、一般には40℃～100℃の間、好ましくは60℃～90℃の間である。重合中の温度は、一般には30℃～80℃の範囲内である。日常的な実験によって最適条件を容易に決定することが可能である。

【0053】

フッ素化界面活性剤を添加せずに行われる水性乳化重合は、(特許文献36)及び(特許文献37)で開示されたように更に実施することが可能である。(特許文献37)で開示された無乳化剤水性乳化重合によると、還元剤及び酸化剤のラジカル開始剤系が重合を開始させるために用いられ、開始剤系は重合中に1回以上の投入で添加される。(特許文献37)で用いられた開始剤系の結果として形成されたイオン末端基は、無乳化剤水性乳化プロセスにおいてフルオロポリマー粒子を安定化させることが教示されている。使用できる適する酸化剤には、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、過酸化カリウム、過酸化アンモニウム、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンペルオキシド及びt-アミルヒドロペルオキシドなどの過酸化物、三酢酸マンガン、過マンガン酸カリウム、アスコルビン酸及びそれらの混合物が挙げられる。適する還元剤には、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、m-亜硫酸水素ナトリウムなどの亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム一水和物及びチオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、グルコース；、シュウ酸、マロン酸、クエン酸などの有機酸及びそれらの混合物が挙げられる。

【0054】

初期投入において添加される酸化剤の量は、典型的には10～10000ppmの間である。初期投入における還元剤の量も典型的には10～10000ppmの間である。酸化剤及び還元剤の少なくとも1回の更なる投入は重合の過程において重合系に添加される。更なる添加はバッチ方式で行ってもよいが、又は更なる添加は連続であってもよい。

【0055】

フルオロケミカル組成物

フルオロケミカル組成物は、水又は有機溶媒中のフルオロポリマーの分散液又は溶液を含む。処理組成物中に含まれるフルオロポリマーの量は、フルオロケミカル組成物の全重量を基準にして一般には0.01～4重量%の間、好ましくは0.05～3重量%の間である。特に基材によるフルオロケミカル組成物の吸収が少ない場合、4重量%を上回る、例えば10重量%までのフルオロポリマーのより多い量も用いてよい。一般に、フルオロケミカル処理組成物は、より濃縮されたフルオロケミカル組成物を処理組成物中のフルオロポリマーの所望のレベルに希釈することにより調製される。濃縮されたフルオロケミカル組成物は、70重量%まで、典型的には10重量%～50重量%の間の量でフルオロポリマーを含有することが可能である。

【0056】

フルオロケミカル組成物が水又は有機溶媒中の分散液の形を取る場合、フルオロポリマー粒子の重量平均粒子サイズは、好ましくは300nm以下、より好ましくは250nm以下である。

【0057】

最も好ましくは、フルオロケミカル組成物はフルオロポリマーの水性分散液である。こうした分散液は、非イオン性、アニオン性、カチオン性又は両性イオン性である。分散液は、好ましくは、非イオンポリオキシアルキレン、特にポリオキシエチレン界面活性剤、アニオン非フッ素化界面活性剤、カチオン非フッ素化界面活性剤及び両性イオン性非フッ素化界面活性剤などの非フッ素化界面活性剤を用いて安定化される。使用できる非フッ素化界面活性剤の特定の例は、「エマルソゲン (Emulsogen)」EPN207 (クラリアント (Clariant)) 及び「ツイーン (Tween)」80 (ICI) などの非イオン型、ラウリルサルフェート及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン型、「アルクアッド (Arquad)」T-50 (アクゾ (Akzo))、「エトクアッド (Ethoquad)」18-25 (アクゾ (Akzo)) などのカチオン型、ラウリルアミノオキシド及びコカミドプロピルベタインなどの両性型である。非フッ素化界面活性剤は、好ましくは、フルオロケミカル組成物の100重量部を基準にして約1〜約25重量部、好ましくは約2〜約10重量部の量で存在する。好ましくは、分散液は1000g/モル未満、特に700g/モル未満の分子量を有するフッ素化界面活性剤を含まないか、又はこうしたフッ素化界面活性剤の量は最小、例えばフルオロケミカル組成物の0.5重量%以下、好ましくは1000ppm以下に維持される。

【0058】

あるいは、有機溶媒中のフルオロポリマーの溶液又は分散液をフルオロケミカル処理組成物として用いることが可能である。適する有機溶媒には、イソプロパノール、メトキシプロパノール及びt-ブタノールなどのアルコール、イソブチルメチルケトン及びメチルエチルケトンなどのケトン、イソプロピルエーテルなどのエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル又は酢酸メトキシプロパノールなどのエステルあるいはHFC-141b、HFC-134a、HFE-7100、HFE-7200又はパーフルオロケトンなどの（部分）フッ素化溶媒が挙げられる。

【0059】

フルオロケミカル組成物は、緩衝剤、防火特性又は静電防止特性を付与する薬剤、殺菌剤、光学的漂白剤、金属イオン封鎖剤、鉱物塩及び浸透を促進する膨潤剤などの更なる添加剤を含有してもよい。フルオロケミカル組成物で処理された繊維基材の撥油及び/又は撥水特性を更に改善できるか、又はフルオロケミカル組成物で処理された繊維基材の汚れ/染み剥離特性を改善できる、フルオロポリマー以外の1種以上の補助成分を含めることが特に好ましい。好ましくは、補助成分は、撥液特性及び/又は汚れ/染み剥離特性の耐久性を改善することが可能である。補助成分は、一般には非フッ素化有機化合物であり、以後は増量剤とも呼ぶ。撥油及び/又は撥水特性を改善できる適する増量剤には、例えば、芳香族及び脂肪族のブロックイソシアネートを含むブロックイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート；及び芳香族又は脂肪族のポリカルボジイミドを含む芳香族又は脂肪族のカルボジイミドが挙げられる。汚れ/染み剥離特性を強化できる補助成分は、ポリオキシアルキレン基、特にポリオキシエチレン基を含む例えばブロックイソシアネート化合物などの一般には非フッ素化有機化合物である。撥液特性又は汚れ/染み剥離特性の耐久性を一般に改善できる補助成分には、繊維基材の表面と反応できる1個以上の基（又はその前駆体）を有する非フッ素化有機化合物が挙げられる。こうした非フッ素化有機化合物の例には、イソシアネート基又はブロックイソシアネートを有する化合物が挙げられる。

【0060】

フルオロケミカル組成物中の増量剤として用いるための脂肪族ポリイソシアネートは、好ましくは少なくとも350g/モルの分子量を有する化合物であり、低分子量脂肪族ポリイソシアネートとイソシアネートと反応できる基を有する有機化合物とを反応させることにより調製してもよい。脂肪族イソシアネート中の遊離イソシアネート基の量は、化合

物の全重量の典型的には少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも20重量%である。適する低分子量脂肪族イソシアネートには、ジイソシアネート、トリイソシアネート及びそれらの混合物が挙げられる。例には、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2-エチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート; 1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネートなどの脂肪族トリイソシアネート; ヘキサメチレンジイソシアネートの環式トリマー及びイソホロンジイソシアネート (イソシアヌレート) の環式トリマーが挙げられる。

【0061】

この有機化合物は、有機錫化合物などの触媒の存在下で且つ一般に用いられる反応条件下で脂肪族ポリイソシアネートと一般に反応する。有機化合物の量は、反応していないイソシアネート基の所望量を残すように選択される。得られた反応混合物を本発明の組成物中で用いることが可能である。有機化合物は、好ましくは、イソシアネート基と反応できる1個又は2個の官能基を有する。こうした官能基には、ヒドロキシ基、アミノ基及びチオール基が挙げられる。有機化合物の例には、エチレングリコールなどのアルカンジオール、少なくとも6個の炭素原子を有するモノアルカノール、脂肪エステルジオール、ポリエステルジオール、アルカンジアミン及びダイマージオールが挙げられる。特定の好ましい実施形態によると、有機化合物は、水中で自己乳化する反応製品を得るために1個以上の水可溶性基又は水可溶性基を形成できる基を含む。適する水可溶性基には、カチオン基、アニオン基及び両性イオン基ならびに非イオン性の水可溶性基が挙げられる。イオン性の水可溶性基の例には、アンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基、カルボキシレート基、スルホネート基、ホスフェート基、ホスホネート基又はホスフィネート基が挙げられる。水中で水可溶性基を形成できる基の例には、アミノ基、特に第三アミノ基などの水中でプロトン付与される可能性を有する基が挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートと反応させるために特に好ましい有機化合物は、NCO-基と反応できる1個又は2個のみの官能基を有するとともに非イオン性の水可溶性基を更に含む有機化合物である。典型的な非イオン性の水可溶性基には、ポリオキシアルキレン基が挙げられる。好ましいポリオキシアルキレン基には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン及びオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の両方を有するポリマーなどのそれらのコポリマーなどの1~4個の炭素原子を有する基が挙げられる。ポリオキシアルキレン含有有機化合物は、ヒドロキシ基又はアミノ基などの1個又は2個の官能基を含んでもよい。ポリオキシアルキレン含有化合物の例には、例えば、ポリエチレングリコールのメチルエーテル又はエチルエーテル、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマー又はブロックコポリマーのヒドロキシ末端メチルエーテル又はエチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのアミノ末端メチルエーテル又はエチルエーテルなどのポリグリコールのアルキルエーテル、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのヒドロキシ末端コポリマー (ブロックコポリマーを含む); 「ジェファーマミン (Jeffamine)」 (商標) ED、 「ジェファーマミン (Jeffamine)」 (商標) EDR-148などのジアミノ末端ポリ (アルキレンオキシド) 及びポリ (オキシアルキレン) チオールが挙げられる。

【0062】

市販されている脂肪族ポリイソシアネートには、「ベイガード (Baygard)」 (商標) VP SP23012、「ルコガード (Rucoguard)」 (商標) EPF1421及び「ツビコート (Tubicoat)」 (商標) Fix ICBが挙げられる。

【0063】

適する更なる増量剤はブロックイソシアネートである。「ブロックイソシアネート」という用語は、イソシアネート基をブロック化剤と反応させた (ポリ) イソシアネートを意味する。イソシアネートブロック化剤は、室温でイソシアネートと通常反応する化合物と室温で反応性でないが、高温でイソシアネート反応性化合物と反応する基をイソシアネート基と反応すると生成させる化合物である。一般に、高温でブロック化基 (blocking gro 50

up) はブロック (ポリ) イソシアネート化合物から放出され、それによって再びイソシアネート基を発生させ、その後、イソシアネート基はイソシアネート反応性基と反応することが可能である。ブロック化剤及びそのメカニズムは、(非特許文献1) に詳しく記載されている。

【0064】

ブロックイソシアネートは、芳香族、脂肪族、環式又は非環式であってもよく、一般にブロックジイソシアネート又はブロックトリイソシアネートあるいはそれらの混合物であり、イソシアネートをイソシアネート基と反応できる少なくとも1個の官能基を有するブロック化剤と反応させることにより得ることが可能である。好ましいブロックイソシアネートは、好ましくは高温でのブロック化剤の脱ブロック化を通して150℃未満の温度でイソシアネート反応性基と反応できるブロックポリイソシアネートである。好ましいブロック化剤には、フェノールなどのアリアルアルコール、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタムなどのラクタム、ホルマルドオキシム、アセタルドオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、2-ブタノンオキシム又はジエチルグリオキシムなどのオキシムが挙げられる。更に適するブロック化剤には、亜硫酸水素塩及びトリアゾールが挙げられる。

【0065】

本発明の特定の実施形態によると、ブロックポリイソシアネートは、ポリイソシアネート、例えばジイソシアネート又はトリイソシアネート、ブロック化剤及びヒドロキシ基、アミノ基又はチオール基などの1個以上のイソシアネート反応性基を有する、ブロック化剤以外の有機化合物の縮合生成物を含んでもよい。こうした有機化合物には、上述した化合物が挙げられる。水中で自己乳化能力を有するブロックポリイソシアネートは特に好ましい。従って、こうしたポリイソシアネート化合物を得るために、ポリイソシアネート、ブロック化剤及び水可溶性基又は水中で水可溶性基を形成できる基を有する有機化合物をイソシアネート成分を反応させる際に一般に用いられる条件下で互いに反応させる。こうした水可溶性基又は水可溶性基を潜在的に形成する基を含む適する有機化合物は上で記載されている。

【0066】

ブロックポリイソシアネートを調製するためのポリイソシアネートの例には、ジイソシアネート又はトリイソシアネート及びそれらの混合物が挙げられる。特定の例は、4, 4'-メチレンジフェニレンジイソシアネート、4, 6-ジ(トリフルオロメチル)-1, 3-ベンゼンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、o-, m-及びp-キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、4, 5'-ジフェニルジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトジベンジル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアナトジフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニル、2, 2'-ジクロロ-5, 5'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアナトジフェニル、1, 3-ジイソシアナトベンゼン、1, 2-ナフチレンジイソシアネート、4-クロロ-1, 2-ナフチレンジイソシアネート、1, 3-ナフチレンジイソシアネート及び1, 8-ジニトロ-2, 7-ナフチレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、ならびにポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどの芳香族トリイソシアネートである。

【0067】

ブロックイソシアネートを調製するために使用できるなお更なるイソシアネートには、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート及び1, 2-エチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネートなどの脂

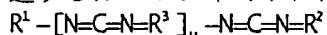
肪族トリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート (PAPI) などの芳香族トリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 及びジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートなどの環式ジイソシアネートが挙げられる。「デスモドール (DESMODUR)」(商標) N-100としてバイエル (Bayer) から入手できるものなどのピウレット含有トリイソシアネート、IPDI-1890としてドイツ国のヒュルス (Huls AG) から入手できるものなどのイソシアヌレート含有トリイソシアネート、及び「デスモドール (DESMODUR)」(商標) TTとしてバイエル (Bayer) から入手できるものなどのアゼテジンジオン含有ジイソシアネートなどの内部イソシアネート誘導部分を含むイソシアネートも有用である。「デスモドール (DESMODUR)」(商標) L及び「デスモドール (DESMODUR)」(商標) Wとしてバイエル (Bayer) から入手できるもの、ならびに (「デスモドール (DESMODUR)」(商標) Rとしてバイエル (Bayer) から入手できる) トリー (4-イソシアナトフェニル) -メタンなどの他のジイソシアネート又はトリイソシアネートも適する。

【0068】

市販されている芳香族ブロックポリイソシアネートには、バイエル (Bayer Corp.) から入手できる「ベイガード (Baygard)」(商標) EDW及びチバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から入手できる「ヒドロフォボル (Hydrophobol)」(商標) XANが挙げられる。

【0069】

本発明のフルオロケミカル組成物と合わせて用いるために適する増量剤のなお更なるクラスはカルボジイミドである。適するカルボジイミドは、例えば、(特許文献38)、(特許文献39)、(特許文献40)、(特許文献41)、(特許文献42)、(特許文献43)、(特許文献44)、(特許文献45)、(特許文献46)、(特許文献47)、(特許文献48)及び(特許文献49)に記載されている。本発明において用いるために特に適するカルボジイミドには、式 (VIII)



に対応するカルボジイミドが挙げられる。式中、uは1~10、典型的には1又は2の値を有し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して好ましくは6~18個の炭素原子を有する炭化水素基、特に直鎖、分岐又は環式の脂肪族基を表し、 R^3 は、二価の直鎖、分岐又は環式の脂肪族基を表す。

【0070】

本発明のフルオロケミカル処理組成物中のフルオロポリマーと合わせて有利に使用できる増量剤のなお更なるクラスには、アクリルモノマー及び/又はメタクリルモノマーのポリマーが挙げられる。こうしたポリマーの特定の例には、例えばアクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ アルキルエステルなどのアクリル酸及びメタクリル酸のアルキルエステルのホモポリマー及びコポリマーが挙げられる。こうしたアルキルエステルの特定の例には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、オクタデシルアクリレート及びラウリルアクリレートが挙げられる。適するポリマーの特定の例には、メチルアクリレートのホモポリマー及びメチルアクリレートとオクタデシルアクリレートのコポリマーが挙げられる。

【0071】

繊維基材の処理の方法

繊維基材の処理を行うために、繊維基材は本発明のフルオロケミカル組成物に接触させる。例えば、基材はフルオロケミカル処理組成物中に浸漬することが可能である。その後、処理済み基材はパダー/ローラーを通り抜けて、過剰のフルオロケミカル組成物を除去し、乾燥させることが可能である。処理済み基材は、空气中に放置することにより室温で乾燥させてもよい、あるいは別法として又は追加的に、例えばオープン内での熱処理に供してもよい。この熱処理は、典型的には、用いられる特定のシステム又は塗布方法に応じて約50℃~約190℃の間の温度で行われる。一般に、約20秒~10分、好ましく

は3～5分の時間にわたる約120℃～約170℃、特に約150℃～約170℃の温度が適する。あるいは、化学組成物は、繊維基材上に組成物を噴霧することにより被着させることが可能である。

【0072】

繊維基材に被着させる処理組成物の量は、処理済み基材の外観及び感触に実質的に影響を及ぼさずに基材表面に十分に高い所望特性のレベルを付与するように選択される。こうした量は、通常、処理済み繊維基材上のフルオロポリマーの得られた量が繊維基材の重量を基準にして0.05重量%～3重量%の間であるような量である。所望の特性を付与するのに十分な量は実験的に決定することが可能であり、必要に応じて又は望みに応じて増加させることが可能である。

10

【0073】

フルオロケミカル組成物で処理できる繊維基材には、特に生地が挙げられる。繊維基材は、合成繊維、例えば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維及びポリアクリレート繊維又は天然繊維、例えばセルロース繊維ならびにそれらの混合物を原料とするものであってもよい。繊維基材は織基材及び不織基材であってもよい。

【0074】

以下の実施例を参照して本発明をさらに例示説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。すべての部及び百分率は、特に記載がない限り重量によるものである。

【実施例】

【0075】

20

配合及び処理手順

添加剤を添加するか、又は添加せずに規定量のフルオロポリマー処理剤を含む処理浴を配合した。(布地重量を基準にして、且つSOF(布地上の固形物)として示された)実施例に示された濃度を提供するためにパジングにより処理剤を試験基材に被着させた。サンプルを周囲温度で48時間にわたり空気乾燥させ、その後、21℃及び相対湿度50%で2時間にわたり状態調節した(空気硬化)。あるいは、サンプルをそれぞれの実施例において示された温度及び時間で乾燥させ硬化させた。本発明の処理剤の評価のために用いた基材は市販されていた。こうした基剤を以下に記載している。

- ・100%ナイロンUS：PAマイクロファイバー
- ・100コットンUS：リング精紡(ワープ/ウェフト)「ネックスデイ ツイル(Ne x d a y T w i l l)」スタイル#6393、米国サウスカロライナ州グラニテビルのアボンダーレ ミルズ(Avondale Mills (Graniteville, SC))から苛性処理/染色仕上げされてないもの。
- ・100コットンUS-2：リング精紡/オープンエンド精紡「ヒパゲータ(Hippagator)」スタイル#5401、米国サウスカロライナ州グラニテビルのアボンダーレ ミルズ(Avondale Mills (Graniteville, SC))から苛性処理/染色仕上げされてないもの。
- ・100コットンUS-3：米国のテスト・ファブリック(Test Fabric)から入手できるコットン。
- ・PES/CO：ポリエステル/コットン65/35布地、スタイル番号2681.4、³⁰ベルギー国ロンゼのウテクスベル(Utexbel N. V. (Ronse, Belgium))から入手できる。
- ・PES/CO-2：ポリエステル/コットン65/35布地、スタイル番号05461、米国サウスカロライナ州グラニテビルのアボンダーレ ミルズ(Avondale Mills (Graniteville, SC))から入手できる。
- ・100%PA μ ：ポリアミドマイクロファイバー、スタイル番号7819.4、ベルギー国のソフィナル(Sofinal)から入手できる。
- ・100%コットン、漂白苛性処理コットンポプリン、スタイル番号1511.1、ベルギー国ロンゼのウテクスベル(Utexbel N. V. (Ronse, Belgium))から入手できる。⁵⁰

- ・100% PES μ : ポリエステルマイクロファイバー、スタイル番号 6145. 3、ベルギー国のソフィナル (Sofinal) から入手できる。
- ・PP SMS : ポリプロピレン不織布、医療グレード、約 1~2 oz/yd² (35~70 g/m²)、スパンボンド/メルトブロー/スパンボンド積層構造、ウイスコンシン州ニーナのキンバリー・クラーク (Kimberly-Clark Corp. (Nee nah, WI)) から入手できる。
- ・CEL/PES : セルロース/ポリエステル不織布、医療グレード、約 1~2 oz/yd² (35~70 g/m²)、ノースカロライナ州グリーンズボロのプレジジョン・ファブリックス・グループ・フォームド・ファブリックス・ディビジョン (Precision Fabrics Group, Inc., Formed Fabrics Division (Greensboro, NC)) から入手できる。

【0076】

乾燥及び任意の熱硬化後、基材の撥液特性を試験した。

【0077】

実施例及び比較例に示した撥水性及び撥油性のそれぞれのデータは測定及び評価基準の以下の方法に基づいていた。

【0078】

噴霧評点 (SR)

処理済み基材の噴霧評点は、処理済み基材に衝突する水への処理済み基材の動的撥液性を示す値である。撥液性は、米国繊維化学技術・染色技術協会 (AATCC) の 2001 20
テクニカルマニュアルに公表された試験方法 22-1996 によって測定し、試験基材の「噴霧評点」によって表現した。噴霧評点は、15 cm の高さから基材上に 250 ml の水を噴霧することにより得た。0~100 の尺度 (0 は完全湿りを意味し、100 は全く湿りなしを意味する) を用いて標準評点図に照らして目視で湿り模様を採点した。

【0079】

撥水性試験 (WR)

基材の撥水性 (WR) は、3M 試験方法、撥水性試験 II : 水/アルコールドロップ試験 (Doc. #98-0212-0721-6) (試験基材の「WR 評点」を決定するために一連の水-イソプロピルアルコール試験液を用いる) を用いて試験した。WR 評点は、10 秒の暴露後に基材表面に浸透も湿らせもしない最も浸透性の試験液に対応した。最も浸透性でない試験液である 100% 水 (0% イソプロピルアルコール) によって浸透されたか、又は 100% 水に対してのみ耐えた基材に 0 の評点を与えたのに対して、最も浸透性の試験液である 100% イソプロピルアルコール (0% 水) に耐える基材に 10 の評点を与えた。他の中間評点は、イソプロピルアルコールと水の異なる百分率のブレンドからなる試験液を処理済み基材に被着させ、試験液中の % イソプロピルアルコールを 10 で除すことにより決定した。例えば、70%/30% イソプロピルアルコール/水ブレンドに耐えるが、80%/20% ブレンドに耐えない処理済み基材に 7 の評点を与えた。

【0080】

撥油性 (OR)

基材の撥油性は、米国繊維化学技術・染色技術協会 (AATCC) の標準試験方法番号 118-1997 によって測定した。その試験は、30 秒にわたる接触後の異なる表面張力の油による浸透に対する処理済み基材の耐性に基づいていた。「カイドール (Kaydol)」(登録商標) 鉱油 (最も浸透性でない試験油) にのみ耐える処理済み基材に 1 の評点を与えたのに対して、n-ヘプタン (最も浸透性で最も低表面張力の試験液) に耐える処理済み基材に 8 の評点を与えた。他の中間評点は、以下の表に示した他の純粋油又は油の混合物の使用によって決定した。

【0081】

【表A】

AATCC 撥油性評点数値	組成
1	カイドール(Kaydol)®
2	カイドール(Kaydol)®/n-ヘキサデカン 65/35
3	n-ヘキサデカン
4	n-デトラデカン
5	n-ドデカン
6	n-デカン
7	n-オクタン
8	n-ヘプタン

10

【0082】

洗濯手順

以下の実施例において「5回家庭洗濯(5HL)」と呼んだ処理済み基材サンプルを調製するために以下に記載した手順を用いた。

【0083】

処理済み基材の一般に正方形400cm²～約900cm²シートの230gのサンプルをバラストサンプル(一般に正方形の縁取り8100cm²シートの形を取った8オンス布地の1.9kg)と一緒に洗濯機に入れた。商用洗剤(「 Tide Ultra Powder」)、プロクター・アンド・ギャンブル(Proctor and Gamble)から入手可能、35g)を添加し、洗濯機を高温水(41℃±2℃)で高い水レベルに満たした。12分標準洗浄サイクルを用いて基材及びバラスト装填材を5回洗浄した。基材及びバラストを45±5分の間65±5℃で従来型タンブル乾燥機内で合わせて乾燥させた。試験前に基材を約4時間の間室温で状態調節した。10HL(10回家庭洗濯)又は20HL(20回家庭洗濯)は、上の手順により基材をそれぞれ10回、20回洗浄したことを示した。

20

【0084】

染み剥離試験-初期

30

この試験は、模擬家庭洗濯中に処理済み布地表面からのフォースドインオイル系染みの剥離を評価する。「ステイン(Stain)」K(動的粘度40℃で64.9～69.7センチストークス、比重25℃で0.869～0.885の仕様を満たす鉱油(「カイドール(Kaydol)」(商標)、イリノイ州シカゴのウィットコ・ケミカル(Witco Chemical Co. (Chicago, IL))から入手可能)の5滴を単一パドルにおいて処理済み布地表面上に落とした。「ステイン(Stain)」E(「マゾラ(Mazola)」(商標)トウモロコシ油、ニュージャージー州エンゲルウッドクリフスのベストフーズ(Bestfoods (Englewood Cliffs, NJ))から入手可能)の5滴からなる別個のパドルも布地上に形成した。パドルをそれぞれグラシン紙で覆い、60秒にわたり5ポンド分銅で秤量した。その後、分銅及びグラシン紙を布地から除去し、布地を15～60分にわたり吊し、その後、布地を洗浄し、乾燥させた。サンプルを標準化評点ボードに照らして評価し、それぞれ1～8の数値を割り振った。8の評点は染みの全面除去を表すのに対して、1の評点は非常に黒っぽい染みを表す。この試験手順のより詳しい説明は、3Mプロテクティブ・マテリアル・ディビジョン(Protective Material Division)の「染み剥離試験I(Stain Release Test I)」方法(文書#98-0212-0725-7、スリーエム(3M Co.)から入手可能)に記載されている。

40

【0085】

染み剥離試験-洗濯後

染み剥離試験は、3Mプロテクティブ・マテリアル・ディビジョン(Protective

50

ve Material Division)の「実験室洗濯手順 (Laboratory Laundering Procedures)」(文書# 98-0212-0703-4、スリーエム (3M Co.) から入手可能) に記載されたように5、10又は20回連続「家庭」洗濯、その後のタンブル乾燥を用いて後で洗浄された処理済み布地上でも行った。

【0086】

略語

以下の略語及び商品名を実施例及び比較例において用いた。

VDF: フッ化ビニリデン ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$)

TFE: テトラフルオロエチレン ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)

10

HFP: ヘキサフルオロプロピレン ($\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)$)

PMVE: パーフルオロ (メチルビニル) エーテル ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$)

PPVE1: パーフルオロ (プロピルビニル) エーテル ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

PPVE2: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

「ヒドロフォボル (Hydrophobol)」(商標) XAN: 水性芳香族ブロックポリイソシアネート増量剤、チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から入手できる。

「ツビコート (Tubicoat)」(商標) ICB: 脂肪族イソシアネート増量剤、CHTから入手できる。

「モンドール (Mondur)」(商標) MR Light: 芳香族ポリイソシアネート、バイエル (Bayer) から入手できる。

20

「デスモドル (Desmodur)」(商標) N-100、脂肪族ポリイソシアネート、バイエル (Bayer) から入手できる。

IPDI: イソホロンジイソシアネート、メルク (Merck) から入手できる。

PAPI: 「ボロネート (Voronate)」(商標) M220: ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ダウ・ケミカル (Dow Chemical) から入手できる。

MDI: 4, 4'-メチルジフェニルジイソシアネート、バイエル (Bayer) から入手できる。

「エトクアッド (Ethoquad)」(商標) 18/25: メチルポリオキシエチレン (15) オクタデシルアンモニウムクロリド、アクゾ (Akzo) から入手できる。

「アルクアッド (Arquad)」(商標) 12-50: ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、アクゾ (Akzo) から入手できる。

30

EO: ポリエチレンオキシド、数値は分子量を表す。

MPEG750: ポリ (エチレングリコール) モノメチルエーテル、分子量750、アルドリッチ (Aldrich) から入手できる。

2-BO: 2-ブタノンオキシム

ODI: オクタデシルイソシアネート

「イソフォル (Isofol)」(商標) 18T: 分岐長鎖アルコール (平均C18鎖を有する)、コンデア (Condea) から入手できる。

DBTDL: ジブチル錫ジラウレート

THV220: TFE/HFP/VDF (モル%: 42/20/38) のコポリマー、ジネオン (Dyneon) から市販されている。

40

APFO: アンモニウムパーフルオロオクタノエート

APS: 過硫酸アンモニウム

KPS: 過硫酸カリウム

「ナフィオン (Nafion)」(商標) SE10172: フッ素化イオノマー、デュポン・ドゥ・ヌムール (DuPont de Nemours) から入手できる。

FCK: $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOK}$

MI BK: メチルイソブチルケトン

MEK: メチルエチルケトン

MgCl: 塩化マグネシウム

50

「カイドール (Kaydol)」 (商標) : 鉱油、コネチカット州グリニッジの (ウィットコ・ケミカル (Witco Chemical Corp. (Greenwich, CT)) から入手できる。

【0087】

以下の実施例におけるすべての部、比、百分率などは特に注記がない限り重量による。

【0088】

1. フルオロケミカルビニルエーテルポリマー (FVEP) の合成

表1に示したようなフルオロケミカルビニルエーテルポリマー (FVEP) 及び比較フルオロケミカルポリマー (C-FC) を以下で示したような手順により合成した。表1は、フルオロポリマーを製造するために水性乳化重合において (該当する場合) 用いられた 10 乳化剤を更に示している。

【0089】

【表1】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーの組成

FVEP	乳化剤	モル% (*)					
		VDF	TFE	HFP	PMVE	PPVE1	PPVE2
1	APFO	91.6	0.0	8.2	0.0	0.0	0.2
2	APFO	81.5	9.3	0.0	0.0	9.1	0.0
3**	APFO	0.0	64.3	0.0	35.1	0.0	0.0
4	APFO	59.5	20.8	0.0	0.0	19.6	0.0
5	APFO	69.3	26.1	0.0	0.0	0.0	4.6
6	APFO	63.3	25.3	0.0	0.0	0.0	11.5
7	APFO	62.9	21.5	0.0	0.0	0.0	15.6
8	APFO	61.2	18.2	0.0	0.0	13.3	6.9
9	APFO	61.8	19.5	0.0	0.0	15.6	3.1
10	APFO	57	0	0	0	0	43
11	APFO 又は ナフィオン SE10172	0	0	0	0	0	100
12	ナフィオン SE10172	60	0	20	0	0	20
13	ナフィオン SE10172	69.1	0	18.9	0	0	12
14	ナフィオン SE10172	67.3	0	18.4	0	0	14.3
15	ナフィオン SE10172	67.2	0	18.5	0	0	14.4
16	ナフィオン SE10172	73.2	0	20	0	0	6.8
17	APFO	57.1	21.2	0	0	0	20.5
18	/	67.3	0	18.4	0	0	14.3
19	/	68.1	0	18.6	0	0	13.3
20	ナフィオン SE10172	68.5	0	18.6	0	0	12.9
21	ナフィオン SE10172	65.6	0	17.9	0	0	16.5
22	ナフィオン SE10172	67.3	0	18.4	0	0	14.3
23	ナフィオン SE10172	67.3	0	18.4	0	0	14.3
24	APFO	0	0	0	0	100	0
C-FC1	FCK	52.4	22.5	25.0	0.0	0.0	0.0
C-FC2	FCK	60.0	0.0	40.0	0.0	0.0	0.0

注: *: サンプルFVEP-1~FVEP-11、C-FC1及びC-FC-2: NMR分析によって測定された、表示されたモノマー由来の繰返し単位のモル%。

サンプルFVEP-12~FVEP-24: モノマー投入量から計算された、表示されたモノマー由来の繰返し単位の理論モル%。

** : 0.6%のプロモトリフルオロエチレン (BTFE) も含有する。

20

30

40

50

【0090】

FVEP-1 (VDF/HFP/PPVE2) の合成.

インペラ攪拌機系が装着された全体積186.1lの重合容器に114.6lの脱イオン水、5gの二亜硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 及び993gの30%AFPO溶液を投入した。容器を後続の3サイクルで脱気し、その後、窒素を投入して、すべての酸素を確実に除去させた。容器を70℃に加熱し、攪拌系を210rpmに設定した。容器に55gのジメチルエーテル (Me_2O)、400PPVE-2及び1140gのHFPを投入して、絶対値で3.50バールの圧力を得た。そして2332gのVDFを投入して絶対値で15.5バールの反応圧力を得た。水中の30%APS溶液530mlの添加によって重合を開始させた。反応が始まるにつれて、0.203のHFP (kg)/VDF (kg) の仕込み比で気相にVDF及びHFPを仕込むことにより絶対値で15.5バールの反応圧力を維持した。更に、600gのPPVE-2を220g/hの仕込み速度で連続的に添加した。反応温度を70℃で維持した。

【0091】

48.76kgのVDFを仕込んだ後(265分の重合時間)、モノマーの仕込みを中断し、モノマー弁を閉じた。15分以内に、モノマー気相を6.3バールの容器圧力に至るまで反応させた。その後、反応器をベントし、3サイクルにおいて N_2 でフラッシュした。

【0092】

こうして得た173.1kgのポリマー分散液(固形分含有率34.6%、動的光散乱で測定して粒子サイズ151nm)を反応器の底で排出した。この分散液の少量を以下の手順により凝集物に作り上げた。200gの分散液を1000mlのガラスシリンダに投入した。100mlの脱イオン水を添加した。激しい攪拌下で、3mlの濃塩酸及び40mlのパーフルオロn-ヘプタン凝集助剤(スリーエム(3M)によるPF5070)を添加した。固形物が水相から完全に分離するまで混合物を激しく攪拌した。凝集物を脱イオン水で3回洗浄し、凝集助剤を蒸留除去し、ポリマーを70℃で24時間にわたりオープン内で乾燥させた。こうして得られたポリマー凝集物は、111℃の融点最大及び5.2g/10'のMFI(265/5)を示した。ポリマーを $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ 架橋-NMRによって評価し、91.6モル%のVDF、8.2モル%のHFP及び0.2モル%のPPVE-2の化学組成を示した。

【0093】

FVEP-3 (TFE/PMVE/BTFE) の合成

インペラ攪拌機系が装着された全体積186.1lの重合容器に105lの脱イオン水、200gの25%水性アンモニウム溶液及び水中の30%AFPO溶液1780gを投入した。後続の3サイクルで容器を脱気し、その後、窒素を投入して、すべての酸素を確実に除去させた。容器を71℃に加熱し、攪拌系を210rpmに設定した。容器に19gのジクロロメタン (CH_2Cl_2)、64gのプロトリフルオロエチレン (BTFE)、7125gのPMVE及び1927gのTFEを、絶対値で16.0バールの反応圧力に至るまで投入した。水中の20%APS溶液1763gの添加を通して重合を開始させた。反応が始まるにつれて、71℃の反応温度と、TFE、PMVE及びBTFEを気相に仕込むことにより絶対値で16バールの反応圧力を維持した。1.044のPMVE (kg)/TFE (kg) 及び0.015のBTFE (kg)/TFE (kg) の仕込み比を用いた。24.29kgのTFEを仕込んだ後(353分の重合時間)、モノマーの仕込みを中断し、モノマー弁を閉じた。反応器をベントし、3サイクルにおいて N_2 でフラッシュした。こうして得られた固形分含有率31.0%の158.3kgのポリマー分散液を反応器の底で排出した。動的光散乱によって測定して直径84nmのラテックス粒子を得た。

【0094】

一晚にわたる冷凍凝固、その後の解凍及び3サイクルにおける脱塩水での洗浄によって、この分散液の少量を生ゴムに作り上げた。生ゴムを真空下で130℃で15時間にわた

り乾燥させた。こうして得られたポリマーは、68.9℃のムーニー粘度ML121℃(1+10)及び14.1g/10'のMFI(22.0/5)を示した。ポリマーを¹⁹F-NMRによって評価し、64.3モル%のTFE、35.1モル%のPMVE及び0.6モル%のBTFEの化学組成を示した。

【0095】

FVEP-17(VDF/TFE/PPVE-2)の合成

インペラ攪拌機系が装着された全体積47.5lの重合容器に22lの脱イオン水及び30%APFO溶液252gを投入した。後続の3サイクルで容器を脱気し、その後、窒素を投入して、すべての酸素を確実に除去させた。容器を70℃に加熱し、攪拌系を2400rpmに設定した。5分にわたり24,000rpmで「ウルトラトラックス(Ultratrax)」攪拌機によって、4364gのPPVE-2及び73.4gのAPFO溶液を5910mlの水に前分散させた。1500バールの圧力でM-110EH「マイクロフルイダイザー・プロセッサ(Microfluidizer Processor)(マイクロフルイダイザー(Microfluidizer Corporation))内で高剪断下においてこのブレエマルジョンを更に3回加圧した。(動的光散乱による)201nmの小滴サイズを有するこのブレエマルジョン2400gを反応容器に投入した(このブレエマルジョンの残りを重合内の反応容器に連続的に仕込むために用いた)。容器に10.5gのジメチルエーテル、3.86バールまで197gのVDF及び絶対値で6.0バールの反応圧力まで192gのTFEを投入した。水に溶解させた40gのAPSを添加することにより重合を開始させた。反応が始まるにつれて、70℃の反応温度と、1.922のVDF(kg)/TFE(kg)の仕込み比でTFE及びVDFを気相に仕込むことにより絶対値で6.0バールの反応圧力を維持した。PPVE-2ブレエマルジョンの残りを4.247のPPVE-2ブレエマルジョン(kg)/TFE(kg)の仕込み比で液相に仕込んだ。770kgのTFEの仕込み後(77分反応時間)、モノマーの仕込みを中断し、モノマー弁を閉じた。10分以内に、モノマー気相を2.1バールの容器圧力に至るまで反応させた。その後、反応器をベントし、3サイクルにおいてN₂でフラッシュした。こうして得られた固形分含有率18.4%の23.52kgのポリマー分散液を反応器の底で排出した。(動的光散乱により)直径234nmのラテックス粒子を得た。一晚にわたる冷凍凝固、その後の解凍及び3サイクルにおける脱塩水での洗浄によって、この分散液の少量を生ゴムに作り上げた。生ゴムを真空下で130℃で15時間にわたり乾燥させた。こうして得られたポリマーは、¹H/¹⁹F架橋-NMRにより得られた20モル%のTFE、60モル%のVDF及び20モル%のPPVE-2の化学組成を示した。

【0096】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーFVEP-2及びFVEP-4~FVEP-9の合成

FVEP-17に関する合成に似たように、インペラ攪拌機系が装着された全体積7.2lの重合容器内でフルオロケミカルビニルエーテルポリマーFVEP-2及びFVEP-4~FVEP-9を調製した。重合条件及び用いられた化学薬品を以下の表にまとめている。すべての場合、攪拌を320rpmに設定した。100gのPPVE-2及び550ml水中の30%APFO溶液10gを5分にわたり24,000rpmで「ウルトラトラックス(Ultratrax)」攪拌機で乳化することにより前投入のために用いられるPPVE-2のブレエマルジョンを調製した。675gのPPVE-2及び680ml水中の30%APFO10gを乳化することにより、連続仕込みのために用いられるPPVE-2のブレエマルジョンを調製した。0.1%水性KMnO₄溶液を開始剤として用いた場合、仕込みを以下の表で示した重合時間内で完了するような速度でKMnO₄溶液の量を反応容器に連続的に仕込んだ。

【0097】

【表 B】

	FVEP-5	FVEP-7	FVEP-6	FVEP-9	FVEP-8	FVEP-2	FVEP-4
水[g]	2000	1500	1400	1800	1800	2700	2700
APFO [g]	10	10	20	10	10	15	15
T [°C]	25	60	40	50	50	70	60
反応圧力[bar]	9.0	6.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0
開始剤 0.1% KMnO ₄ 溶液	417 ml	—	700 ml	—	—	—	—
開始剤 APS	—	3 g	—	6 g	6 g	3 g	3 g
前投入量							
TFE [g]	61.4	37.4	40.9	51.8	52.3	15.9	42.6
VDF [g]	88.3	54.2	58.8	74.1	73.2	79.2	61.3
PPVE-1 [g]	—	—	—	244.3	248.1	79.6	202
PPVE-2 [g]	100	100	100	50	100	—	—
モノマーの連続フィード							
TFE [g]	156	156	155	151	80	52.2	160
VDF [g]	299	299	299	290	329	305	308
PPVE-1 [g]	—	—	—	402	319	152.2	427
PPVE-2 [g]	675	675	675	170	340	—	—
得られた 分散液[g]	4427	4055	4605	4085	4080	3350	3845
%固形分	14.3	24.9	21.6	22.1	26.3	17.0	23.0
反応時間 [分]	291	224	354	164	292	84	326
¹ H/ ¹⁹ F-NMR による化学組成							
TFE [モル%]	23.1	21.5	25.3	19.5	18.2	9.3	20.8
VDF [モル%]	69.3	62.9	63.3	61.8	61.2	81.5	59.5
PPVE-1 [モル%]	—	—	—	15.6	13.3	9.1	19.6
PPVE-2 [モル%]	4.6	15.6	11.5	3.1	6.9	—	—

【0098】

FVEP-10 (VDF/PPVE-2) の合成

インペラ攪拌機系が装着された全体積 47.5 l の重合容器に 14 l の脱イオン水を投入した。後続の 3 サイクルで容器を脱気し、その後、窒素を投入して、すべての酸素を確実に除去させた。容器を 60℃ に加熱し、攪拌系を 240 rpm に設定した。4500 g の PPVE-2 及び 90 g の APFO を攪拌しつつ 10.4 l の水に前分散させた。このブレエマルジョンを高圧ホモジナイザ（レベック（Luebeck）/ドイツ国の APV-ガウリン（APV-Gaulin GmbH））内で 300 バールに加圧し、その後、スリットを通して膨張させた。このブレエマルジョンを反応容器に投入した。容器に絶対値で 2.0 バールの反応圧力まで 96 g の VDF を更に投入した。水中の 30% APS 溶液 130 ml の添加を通して重合を開始させた。反応が始まるにつれて、3.5 時間にわたり VDF を仕込むことにより絶対値で 2.0 バールの反応圧力を維持した。反応温度を 60℃ で維持した。670 kg の VDF を仕込んだ後、モノマーの仕込みを中断し、VDF 弁を閉じた。その後、反応器をベントし、3 サイクルにおいて N₂ でフラッシュした。こうして得られた 34.2 kg のポリマー分散液（固形分含有率 15.4%）を反応器の底で排出した。ポリマー分散液は、動的光散乱により測定して直径 186 nm のラテックス粒子を有していた。ポリマー分散液を FVEP-1 のために記載された手順により作

り上げた。高粘性油を得た。 $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ 架橋-NMR分析によると、57モル%のVDF及び43モル%のPPVE-2の化学組成が示された。

【0099】

FVEP-11 (PPVE-2ホモポリマー)の合成

「ブランソン (Branson)」450超音波処理装置を用いて以下の実施例で示されたように4% (0.8g) APFO又はナフィオンSE10172及び46.6gの水で20gのPPVE-2をブレエマルジョン化して、30%ブレエマルジョンをもたらした。脱気及び窒素雰囲気下でバージ後、ブレエマルジョンを重合釜に投入し、予熱された「ラウンダロメータ (Lauderometer)」内で65℃で5時間にわたり1%APSにより重合させた。フラスコの底で液体として残る未反応PPVE-2を上方ラテックスから分離した。固形分13%の半透明ラテックス (99nm)を得た。

【0100】

FVEP-12 (VDF/HFP/PPVE2)の合成

以下の手順により高分子乳化剤を用いてフルオロケミカルビニルエーテルポリマーFVEP-12を製造した。

2段「ガウリン (Gaulin)」15MR高圧ホモジナイザを用いて、280gのDI水、1gのナフィオンSE10172、55.8gのPPVE2及び1gの KH_2PO_4 の混合物を8800psiで3回均質化して、水中のPPVE2エマルジョンをもたらした。このエマルジョン168.9gを500mlオートクレーブに0.1gのジメチルマロネート (DMM) 及び5.5gのAPS溶液 (5gの水に溶解させた0.5gのAPS) と合わせて真空投入した。その後、9.7gのHFP及び12.4gのVDFを反応器に圧入した。反応器は71℃で16時間にわたり続行した。151nmの粒子サイズを有する固形分12%の乳状液を得た。

【0101】

FVEP-13~FVEP-16及びFVEP-20~FVEP-23の合成

FVEP-13 (VDF/HFP/PPVE2:69.1/18.9/12)の合成のための以下の手順により、高分子乳化剤を用いてフルオロケミカルビニルエーテルポリマーFVEP-13~FVEP-16及びFVEP-20~FVEP-23を製造した。

140gの脱イオン水、0.5gの KH_2PO_4 、0.5gのナフィオンSE10172及び15gのPPVE2を含むPPVE-2エマルジョンをFVEP-12のために記載された手順により製造した。0.5gのAPS及び0.1gのDMMを10gの脱イオン水に溶解させた。この混合物を均質化されたPPVE2エマルジョンに添加し、高圧反応器に真空投入した。反応器を窒素で2回バージし、排気した。VDF/HFPの61/39重量%混合物の約5gを反応器に投入した。反応混合物を30分の間71℃に加熱した。更に16gのVDF/HFP混合物を反応器に手で投入し、150psi付近の反応圧力を維持した。反応を追加の16時間の間71℃で保持した。

【0102】

FVEP-14、FVEP-22及びFVEP-23を同じ方法であるが、表1に示したモノマー比を用いて製造した。 KH_2PO_4 の代わりにKOHを用いてFVEP-22を製造した。 KH_2PO_4 の代わりに一塩基性リン酸カリウムによりFVEP-23を製造した。FVEP-23を KH_2PO_4 の代わりに一塩基性リン酸カリウムで製造した。FVEP-15及びFVEP-16を表1に示されたモノマー比により、気体状モノマーを添加するために圧力調節器を用いて同じ方法で製造した。

【0103】

FVEP-20 (VDF/HFP/PPVE2)の合成

1.5gのナフィオンSE10172及び1.5gのリン酸水素カリウム (緩衝剤) を最初に480.0gのDI水に溶解させた。45.0gのPPVE2を添加し、混合物を (「フィッシャー・サイエンティフィック550ソニック・ディスメンブレータ (Fisher Scientific 550 Sonic Dismembrator)」を用いて) 60秒にわたり超音波処理して、粗いエマルジョンを形成させた。「ガウリン (

Gaulin) J15MRを8800 psiで3パスにわたり用いて、この粗いエマルジョンを更に均質化して、微細エマルジョンを形成させた。20.0 gのDI水、1.0 gのAPS及び0.2 gのマロン酸ジメチルからなる開始剤溶液を312.0 gの均質化エマルジョンに添加し、マグネチックスターラーを用いて混合した。この混合物を500 mL高圧反応器に真空投入し、その後、窒素で2回バージし、排気した。これを完了した時、61%/39%VDF/HFP混合物を100 psiで反応器に調節して入れつつ反応温度を71℃に加熱した。合計で34.2 gの気体混合物を反応器に仕込んだ。全反応時間は、反応温度が71℃に達した後に16時間を要した。得られたラテックスは固形分14.8%で、平均粒子サイズは71 nmであった。

【0104】

10

FVEP-21の合成

2.4 gのナフィオンSE10172及び1.2 gの一塩基性リン酸カリウム（緩衝剤）を最初に336.0 gのDI水に溶解させた。72.0 gのPPVE2を添加し、混合物を60秒にわたり超音波処理して、粗いエマルジョンを形成させた。「ガウリン（Gaulin）J15MRを8800 psiで3パスにわたり用いて、この粗いエマルジョンを更に均質化して、411.6 gの微細エマルジョンを形成させた。20.0 gのDI水、2.0 gのAPS及び0.4 gのマロン酸ジメチルからなる開始剤溶液を342.5 gの均質化エマルジョンに添加した。この混合物を500 mL高圧反応器に真空投入し、その後、窒素で2回バージし、排気した。これを完了した時、61%/39%VDF/HFP混合物を157 psiに達するまで反応器に調節して入れた。この時点で、VDF/HFPガスの仕込みを止め、反応器の撹拌（800 rpm）及び加熱を始めた。反応器を71℃で保持してから90分後、追加のVDF/HFPを反応器に150 psiで調節して入れた。合計で68.4 gのガスを添加した時（約1.75時間）、反応器を71℃で2.5時間にわたりもう一度単離した。得られたラテックスは少量の凝塊を含んでいた。凝塊を除去した後のラテックスは、約242 nmの平均サイズ及び固形分約25%を有していた。

【0105】

FVEP-18及びFVEP-19（VDF/HFP/PPVE2）の無乳化剤合成

FVEP-18及びFVEP-19を乳化剤の添加なしに製造した。

【0106】

30

FVEP-18の合成

72.0 gのPPVE2を335.5 gのDI水に添加し、60秒にわたり超音波処理して、粗いエマルジョンを形成させた。「ガウリン（Gaulin）J15MR高圧ホモジナイザを8800 psiで3パスにわたり用いて、この粗いエマルジョンを更に均質化して、247 nmの平均小滴サイズを有するエマルジョンを形成させた。20.0 gのDI水、1.03 gの過硫酸アンモニウムからなる開始剤溶液を（279.6 gのDI水及び60 gのPPVE2からなる）339.6 gの均質化エマルジョンに添加した。この混合物を500 mL高圧反応器に真空投入し、その後、窒素で2回バージし、排気した。これを完了した時、10 gの61%/39%VDF/HFP混合物を反応器に調節して入れた。この時点で、VDF/HFPガスの仕込みを止め、反応器の撹拌（800 rpm）及び加熱を始めた。反応器を71℃で保持してから60分後、追加の58.4 gのVDF/HFP混合物を反応器に150 psiで調節して入れた。ガスの仕込みが完了した時、反応器を71℃で2.5時間にわたりもう一度放置した。得られた反応混合物は2相を有していた。412 nmの平均サイズ（中央値231 nm）及び固形分25.1%を有するラテックスである上方相を底透明相（20 g）から分離し、未反応PPVE-2であると考えられた。

【0107】

FVEP-19の合成

1.0 gのリン酸水素カリウム及び30.0 gのPPVE-2を280.0 gのDI水に添加し、その後、60秒にわたり超音波処理して、粗いエマルジョンを形成させた。「 50

ガウリン (Gaulin) J 15MRを8800 psiで3パスにわたり用いて、この粗いエマルジョンを更に均質化した。10.0 gのDI水、0.1 gのマロン酸ジメチル及び0.5 gの過硫酸アンモニウムからなる開始剤溶液を156.0 gの均質化エマルジョンに添加した。この混合物を500 mL高圧反応器に真空投入し、その後、窒素で2回バージし、排気した。これを完了した時、5 gの61%/39%VDF/HFP混合物を反応器に圧入した。この時点で、VDF/HFPガスの仕込みを止め、反応器の攪拌 (255 rpm) 及び (71℃への) 加熱を始めた。反応器を71℃で保持してから30分後、追加の13.7 gのVDF/HFPを反応器に150 psiで調節して入れた。反応温度が71℃に達した後、全反応時間は16時間を要した。反応から得られた材料は2相を有していた。未反応PPVE-2モノマーであると考えられる82 nmの平均サイズ及び下方透明相を有するラテックスは、上方ラテックスから除去された。

【0108】

FVEP-24 (PPVE-1ホモポリマー) の合成

氷浴で冷却しつつ「ブランソン (Branson) J 450超音波処理装置を用いて60 gのPPVE-1を6 gの30%APFO水溶液 (PPVE-1に関して3%APFO) 及び132.2 gの水によりブレエマルジョン化して、30%ブレエマルジョンをもたらした。ブレエマルジョンを重合釜に投入し、6 gの10%APS溶液 (PPVE-1に関して1%) を添加した後、予熱された「ラウンダロメータ (Lauderometer) 」内で70℃で4時間にわたり重合させた。フラスコの底で液体として残る未反応PPVE-1を上方ラテックスから分離した。固形分4%の乳状ラテックスを得た。

【0109】

C-FC1 (VDF/TFE/HFP) の合成

インペラ攪拌機系が装着された全体積186.1 lの重合容器に114.6 lの脱イオン水、374 gのリン酸水素カリウム (K_2HPO_4)、83 gのマロン酸ジメチル (DEM) 及び262 gの10%FCKフルオロ界面活性剤溶液を投入した。後続の3サイクルで容器を脱気し、その後、窒素を投入して、すべての酸素を確実に除去させた。その後、容器を71℃に加熱し、攪拌系を210 rpmに設定した。容器に2245 gのHFP、712 gのVDF及び712 gのTFEを、絶対値で10バールの反応圧力まで更に投入した。水に溶解させた90 gのAPSの添加によって重合を開始させた。反応が始まった時、71℃の反応温度と0.671のTFE (kg)/VDF (kg) 及び1.118のHFP (kg)/VDF (kg) の仕込み比でTFE、VDF及びHFPを気相に仕込むことにより絶対値で10バールの反応圧力を維持した。14.86 kgのVDFを仕込んだ後 (反応時間245分)、モノマーの仕込みを中断し、モノマー弁を閉じた。その後、反応器をベントし、3サイクルにおいて N_2 でフラッシュした。固形分含有率26.6%のこうして得た156.1 kgのポリマー分散液を反応器の底で排出した。

【0110】

一晚にわたる冷凍凝固、その後の解凍及び3サイクルにおける脱塩水での洗浄によって、この分散液の少量を生ゴムに作り上げた。生ゴムを真空下で130℃で15時間にわたり乾燥させた。こうして得られたポリマーは、 $^1H/^{19}F$ 架橋-NMRにより得られた52.4モル%のVDF、22.5モル%のTFE及び25モル%のHFPの化学組成を示した。

【0111】

C-FC2の合成

インペラ攪拌機系が装着された全体積47.5 lの重合容器に29 lの脱イオン水、71 gのリン酸水素カリウム (K_2HPO_4)、6.4 gのマロン酸ジメチル (DEM) 及び102 gの10%FCK溶液を投入した。後続の3サイクルで容器を脱気し、その後、窒素を投入して、すべての酸素を確実に除去させた。容器を71℃に加熱し、攪拌系を240 rpmに設定した。容器に7.08 バールまでHFP、及び絶対値で12.0バールの反応圧力までVDFを更に投入した。水に溶解させた64 gのペルオキソ二硫酸カリウム (KPS) の添加によって重合を開始させた。反応が始まった時、71℃の反応温度と0

640のVDF(kg)/HFP(kg)の仕込み比でVDF及びHFPを気相に仕込むことにより絶対値で12.0バールの反応圧力を維持した。7.51kgのHFPを仕込んだ後(反応時間312分)、モノマーの仕込みを中断し、モノマー弁を閉じた。その後、反応器をベントし、3サイクルにおいてN₂でフラッシュした。固形分含有率29.4%のこうして得た41.1kgのポリマー分散液を反応器の底で排出した。

【0112】

一晚にわたる冷凍凝固、その後の解凍及び3サイクルにおける脱塩水での洗浄によって、この分散液の少量を生ゴムに作り上げた。生ゴムを真空下で130℃で15時間にわたり乾燥させた。こうして得られたポリマーは、¹H/¹⁹F架橋-NMRにより得られた60モル%のVDF及び40モル%のHFPの化学組成を示した。ポリマーは、53のムーニー粘度(ML1+10@121℃)及び54ml/gのMEK中の溶液粘度を示した。

【0113】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーの分別

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーの組成を分別によって評価した。従って、サンプルをドライアイスによって凍結させた。水を解かし、破壊エマルジョンからデカントした。一定重量を得るまでサンプルを48時間中70℃で真空乾燥させた。固形物を5重量%でアセトンに分散させた。分散液を40分の間2000rpmで遠心分離した。これは、不溶性材料の可溶性層と離散層の分離をもたらした。アセトン可溶性トップ層(「可溶性」として示されている)を除去し、前もって秤量された容器に入れた。次の層(「不溶性」として示されている)を除去し、前もって秤量された容器に入れた。場合により、第3の層が容器の底に残った(「底」として示されている)。異なる層の組成を¹H/¹⁹F-NMRにより決定した。モル%を以下の表で示している。

【0114】

【表C】

サンプル	重量% フラクション	モル%			
		VDF	TFE	PPVE-1	PPVE-2
FVEP-7(可溶性)	83	64	21.9	/	14.1
FVEP-7(不溶性)	3	43.2	10.7	/	46.1
FVEP-9(可溶性)	44	62.5	21.8	12.7	3.0
FVEP-9(不溶性)	23	60.2	14.3	22.8	2.7
FVEP-9(底)	21	37.9	5.5	49.3	7.3

注: すべてのフラクションはヘキサフルオロメタキシレンに対して可溶性であった。

【0115】

3. フルオロケミカルビニルエーテルポリマーの塗布

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーを水性エマルジョンとして基材に被着させることができた。あるいは、別法において、フルオロケミカルビニルエーテルポリマーを溶媒から被着させることができた。

【0116】

a. 水性アニオンエマルジョン

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーを上で調製された水性アニオンエマルジョンとして被着させることができた。

【0117】

b. 水性カチオンエマルジョン

別法において、ポリマーの調製後に得られたフルオロケミカルビニルエーテルポリマー分散液を最初にMgCl₂を用いて凝固させるか、又は凍結乾燥させた。第2の工程において、固形物を酢酸エチル又はMEKなどの有機溶媒に溶解又は分散させた。以下の方法を用いてカチオンエマルジョンを得た。溶媒、例えば酢酸エチル中のフルオロケミカルビニルエーテルポリマー溶液60gに水中の乳化剤(種類及び量は実施例に示している)の溶

液を添加した。攪拌しつつ混合物を65℃に加熱し、65℃に予熱された96gの脱イオン水に添加した。その後、こうして形成されたブレエマルジョンを6分(10"ラン-5"ストップサイクル、50~60℃)にわたり超音波ブローブ(「ブランソン(Branson)」450-D Sonifier)の浸漬により乳化した。水ジェット真空を用いて溶媒、例えば酢酸エチルをロータリーエバポレータにより55℃で蒸留除去した。固形分約20%の安定な乳状エマルジョンを得た。

【0118】

c. 溶媒混合物

溶媒中のフルオロケミカルビニルエーテルポリマーの処理溶液を得るために、得られたフルオロポリマー分散液をMgClを用いて凝固させるか、又は凍結乾燥させ、第2の工程において、酢酸エチル又はMEKなどの有機溶媒に固形物を溶解又は分散させた。

【0119】

4. 炭化水素増量剤の合成

表2に示した幾つかの炭化水素増量剤を増量剤の構造に応じて種々の方法により合成した。

【0120】

A. ブロックイソシアネートの合成

a. 自己乳化性ブロックイソシアネートExt-1

還流凝縮器、メカニカルテフロン(登録商標)羽根スターラー、温度計、窒素入口及び真空出口が装着された反応フラスコに132gのMondur MR Light、155gの酢酸エチル及び23gのMPEGを投入した。400mgのDBTDLを添加し、混合物を還流するように加熱し、放置して1.5時間にわたり反応させた。56gの酢酸エチルに溶解させた65gの2-BOを添加し、反応混合物を放置して1時間にわたり還流させ、その後、冷却し、ガラスジャー中に貯蔵した。

【0121】

b. PAPI/グリセロールモノステアレート/2-BO(Ext-2)

還流凝縮器、メカニカルテフロン(登録商標)羽根スターラー、温度計、窒素入口及び真空出口が装着された反応フラスコに60.75gのPAPI、35.8gのグリセロールモノステアレート及び177.5gの酢酸エチルを投入した。2滴のDBTDLを添加した後、混合物を7時間の間70℃で攪拌した。第2の工程において、21.75gの2-BOを添加し、FTIR分析によってすべてのイソシアネートが反応したことが示されるまで反応を50℃で続けた。透明黄褐色溶液を得た。

【0122】

c. PAPI/EO800/2-BO(Ext-3)

芳香族ブロックイソシアネートExt-3を以下の手順により調製した。還流凝縮器、メカニカルテフロン(登録商標)羽根スターラー、温度計、窒素入口及び真空出口が装着された反応フラスコに36.72gのPAPI、2.4gのEO800及び酢酸エチル(60%)を投入した。試薬が溶解するまで混合物を攪拌した。25.58gの2-BO及び2滴のDBTDLを添加し、混合物を4.5時間の間75℃で攪拌した。その後、FTIR分析によって、すべてのイソシアネートが反応したことが示された。

【0123】

d. デスモドール(Desmodur) N-100/EO750/2BO(Ext-7)

還流凝縮器、メカニカルテフロン(登録商標)羽根スターラー、温度計及び窒素入口が装着された反応フラスコに95.5gのデスモドール(Desmodur)(商標)N-100、250gの酢酸エチル及び125gのMPEG750を投入した。0.25gのDBTDLを添加し、得られた混合物を75℃に加熱し、一晚攪拌した。次に混合物を室温まで冷却し、29.1gの2-BOを攪拌しつつ液滴に添加した。混合物を75℃に再加熱し、一晚攪拌した。750gの脱イオン水をゆっくり添加し、添加中に温度を65℃~75℃の間に維持した。超音波ホモジナイザー・モデルCPX600(イリノイ州パー

ノンヒルズのコール・パーマー・インストルメント (Cole-Parmer Instrument Co. (Vernon Hills, IL)) から入手可能) を用いて、得られた混合物を5分にわたり均質化した。酢酸エチルを減圧下で蒸留によって除去した。濁った溶液を得た。

【0124】

B. 芳香族ポリカルボジイミドMDI/Isofo118T (Ext-4) の合成

芳香族ポリカルボジイミドExt-4を(特許文献50)に示された一般手順により製造した。

【0125】

還流凝縮器、メカニカルテフロン(登録商標)羽根スターラー、温度計、窒素入口及び真空出口が装着された反応フラスコに85.8gのIsofo118T及び297.45gのMIBK(乾燥)を投入した。112.5gのMDI及び0.025gのDBTDLを添加した。反応混合物を約95℃で一晩撹拌した。第2の工程において、2.25gのカンフェンフェニルホスフィンオキシド(CPPO)触媒(MDIの量を基準にして2%)を添加した。反応を8時間の間110℃で完了まで続けた。黄褐色溶液を得た。

【0126】

C. 脂肪族ポリカルボジイミドIPDI/ODI (Ext-5) の合成

脂肪族ブロックポリカルボジイミドExt-5を以下の手順により調製した。温度計、窒素流れ、還流凝縮器、メカニカルスターラー及び加熱マントルが装着された250ml三口反応フラスコに0.2モルのIPDI、0.1モルのODI及びカンフェンフェニルホスフィンオキシド(CPPO)触媒(IPDIを基準にして2%)を投入した。反応混合物を徐々に160℃に加熱した。反応を20時間の間160℃で続けた。FTIR分析によって、すべてのイソシアネート基が反応したことが示された。若干濁った褐色粘性混合物を得た。混合物を冷却しつつ滴下漏斗を介して74gの酢酸エチルを添加した。別の37gの酢酸エチルを添加して固形分40%の溶液を得た。

【0127】

D. ポリメチルアクリレートPMA (Ext-6) の合成

還流凝縮器、メカニカルテフロン(登録商標)羽根スターラー、温度計、窒素入口及び真空出口が装着された500ml反応フラスコに200gの水中のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2gの溶液を投入した。100gのメチルアクリレートを撹拌しつつ添加した。10gの水に溶解させた0.2gの過硫酸カリウム及び0.2gの炭酸水素ナトリウムを添加した。反応混合物を窒素流れ下で60℃に加熱した。反応温度を8時間の間60℃で維持した。固形分32%のエマルジョンを得た。

【0128】

【表2】

増量剤	タイプ	組成	モル比	%固形分
Ext-1	A	モンドール MR light/MPEG750/2-BO	1/0.1/2.9	50
Ext-2	A	PAPI/グリセロールモノステアレート/2-BO	3/2/5	40
Ext-3	A	PAPI/EO800/2-BO	1/0.03/2.94	30
Ext-4	B	MDI/イソフォル 18T	3/2	40
Ext-5	C	IPDI/ODI	2/1	40
Ext-6	D	PMA		32
Ext-7	A	デスモドル N-100/EO750/2BO	1/1/2	30

【0129】

5. 増量剤の乳化のための一般手順

Ext-1の乳化

ステンレススチールビーカー内で撹拌しつつ、Ext-1の酢酸エチル溶液200gを577gの脱イオン水に添加した。装置に「ブランソン(Branson)」超音波処理

装置を取り付け、それを15分にわたり運転した。

【0130】

水ジェット真空を用いて酢酸エチルを60～65℃でロータリーエバポレータにより蒸留除去した。チーズクロスを通してエマルジョンを濾過し、乾燥すると最終固形物を14.1重量%損失で測定した。

【0131】

Ext-2～Ext-5の乳化

上で調製された増量剤を以下の手順により乳化させた。

60gの増量剤溶液（固形分24%）を65℃に加熱し、65℃に予熱された1.2gのEthoquad18/25及び58.8gの脱イオン水の水溶液に攪拌しつつ添加した。その後、こうして形成されたプレエマルジョンを2分（10"ラン-5"ストップサイクル、50～60℃）にわたり超音波プローブ（「ブランソン（Branson）」450-D Sonifier）の浸漬により乳化した。水ジェット真空を用いて酢酸エチルをロータリーエバポレータにより55℃で蒸留除去した。固形分約30%の安定な乳状エマルジョンを得た。

【0132】

6. 性能結果

実施例1～4

実施例1～4においては、表3に示した異なる基材をPPVE-2（FVEP-11）のホモポリマーで処理して1%のSOFのFVEPを得た。処理後、布地を1.5分の間160℃で乾燥させた。処理済み基材の撥油性及び撥水性を試験した。結果を表3にまとめている。

【0133】

【表3】

FVEP-11で処理された基材

実施例番号	基材	OR	WR	SR
1	PES/CO (2681.4)	5	1	60
2	PAu (7819.4)	6	1	70
3	Co (1511.1)	5	W	0
4	PESu (6145.3)	3	1	80

【0134】

結果は、布地をPPVE-2のホモポリマーで処理した時、撥油性が非常に高い布地を製造することができたことを示した。

【0135】

実施例5～13及び比較例C-1とC-2

実施例5～13においては、表4に示したフルオロケミカルビニルエーテルポリマーのアニオンエマルジョンを100%コットンUSに被着させて1%のSOFのFVEPをもたらした。処理後、布地を室温で乾燥させる（空気乾燥）か、又は150℃で10分にわたり乾燥させ硬化させた（150℃硬化）。比較例C-1及びC-2をそれぞれ比較フルオロケミカルポリマーC-FC1及びC-FC2により製造した。処理済み布地の撥油性及び撥水性を試験した。結果を表4に示している。

【0136】

【表 4】

パーフルオロビニルエーテルコポリマーで処理されたコットンに関する性能

実施例番号	FVEP	空気乾燥		150°C硬化	
		OR	SR	OR	SR
5	FVEP-1	0	0	0	80
6	FVEP-2	0	0	0	90
7	FVEP-3	0	0	1	85
8	FVEP-4	1	50	1	80
9	FVEP-5	2	0	3	85
10	FVEP-6	4	50	4	80
11	FVEP-7	5	60	5	70
12	FVEP-8	4	70	5	95
13	FVEP-9	3	50	5	95
C-1	C-FC1	0	0	0	0
C-2	C-FC2	0	0	0	0

10

【0137】

表 4 から分かるように、処理済み布地は、殆どの場合高温硬化を必要とせずにさえも良 20
 好な撥油性及び／又は撥水性を有していた。

【0138】

実施例 14～22 及び比較例 C-3 と C-4

実施例 14～22 及び比較例 C-3 と C-4 においては、同じ種類の実験をナイロン（
 US）基材上で繰り返した。撥油性及び撥水性の結果を表 5 に示している。

【0139】

【表 5】

パーフルオロビニルエーテルコポリマーで処理されたナイロンに関する性能

実施例番号	FVEP	空気乾燥		120°C硬化	
		OR	SR	OR	SR
14	FVEP-1	0	50	0	50
15	FVEP-2	0	60	0	75
16	FVEP-3	0	60	0	70
17	FVEP-4	0	70	1	70
18	FVEP-5	0	50	1	70
19	FVEP-6	0	70	3	75
20	FVEP-7	0	50	5.5	80
21	FVEP-8	1	50	5	95
22	FVEP-9	0	50	4	80
C-3	C-FC1	0	60	0	70
C-4	C-FC2	0	70	0	50

30

40

【0140】

この実験の結果は、良好な撥水性をポリアミド布地上で得ることができたことを示した
 。熱硬化は良好な撥油性も得るために好ましかった。

【0141】

実施例 23～28

実施例 23～28 においては、MEK 中の FVEP-7 と FVEP-9 のパーフルオロ 50

ビニルエーテルポリマーを用いて、PES/CO、PA μ 及びコットン布地を処理して1%のSOFをもたらし、処理後、布地を室温で乾燥させる（空気乾燥）か、又は160℃で1.5分にわたり乾燥させ硬化させた。処理済み布地の撥油性及び撥水性を試験した。結果を表6に示している。

【0142】

【表6】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーで処理されたPES/CO、PA μ 及びコットンに関する性能結果

実施例 番号	FVEP	空気乾燥			160℃硬化		
		OR	WR	SR	OR	WR	SR
PES/CO (2681.4)							
23	FVEP-7	4	2	60W	4	1	65
24	FVEP-9	2	2	50	1	2	65
PA μ (7919.4)							
25	FVEP-7	3	3	70	5	5	70
26	FVEP-9	2	2	60	1	2	70
コットン (1511.1)							
27	FVEP-7	3	1	50W	4	1	60W
28	FVEP-9	2	2	60W	1	1	0

10

20

【0143】

結果は、殆どの場合、高温硬化を必要とせずに高い撥水性及び撥油性を有する処理済み基材を得たことを示した。

【0144】

実施例29～32

実施例29及び31においては、フルオロケミカルビニルエーテルポリマーFVEP-9のアニオンエマルジョンを用いて、100%コットン布地及びPA μ を処理して1%のSOFをもたらし、FVEP-9（1%のSOF）と増量剤Ext-5（0.4%のSOF）のブレンドで同じ基材を処理することにより実施例30及び32を製造した。処理後、布地を160℃で1.5分にわたり乾燥させ硬化させた。処理済み布地の撥油性及び撥水性を初期及び5回家庭洗濯後も試験した。結果を表7に示している。

【0145】

【表7】

FVEP-9及び増量剤で処理されたコットン及びPA μ の性能結果

実施例番号	FVEP	初期		5HL	
		OR	SR	OR	SR
コットン (1511.1)					
29	FVEP-9	4	50	0	0
30	FVEP-9 + Ext-5	4	90	2	60
PAμ (7819.4)					
31	FVEP-9	4.5	85	0	0
32	FVEP-9 + Ext-5	4.5	100	2	75

40

【0146】

基材をフルオロケミカルビニルエーテルポリマーと脂肪族ポリカルボジイミド増量剤のブレンドで処理した時、撥油性と撥水性の両方を高めることができたことが結果から分かった。5HL後の高い撥油性及び撥水性において示されたように、特に処理の耐久性を高

50

めることができた。

【0147】

実施例33～38

実施例35～38においては、フルオロケミカルビニルエーテルポリマーのアニオンエマルジョン及びフルオロケミカルビニルエーテルポリマーと増量剤Ext-1のブレンドのアニオンエマルジョンを評価した。100%コットン布地を表8に示したようなフルオロケミカル化合物（1%のSOF）又はFVEP（1%）と増量剤（1%）のブレンドで処理した。処理後、布地を室温で乾燥させ、10分の間150℃で硬化させた。処理済み布地の撥油性及び撥水性を初期及び家庭洗濯後に試験した。結果を表8に示している。

【0148】

【表8】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマー及び増量剤Ext-1で処理された
コットン布地の性能

実施例番号	1% FVEP	% SOF Ext-1	初期		5HL		15HL	
			OR	SR	OR	SR	OR	SR
33	FVEP-7	0	5	75	0	0	0	0
34	FVEP-7	1	5	75	5	70	5	70
35	FVEP-8	0	5	50	0	0	0	0
36	FVEP-8	1	3.5	70	3.5	60	2	60
37	FVEP-9	0	5	85	0	0	0	0
38	FVEP-9	1	5	85	4	70	2.5	70

【0149】

初期の高い撥油性及び撥水性をすべての処理済みサンプルについて得たけれども、処理の耐久性は、フルオロケミカルビニルエーテルポリマーとブロックイソシアネート増量剤のブレンドを用いることにより高めることができた。

【0150】

実施例39～66

実施例39～66においては、増量剤と組み合わせたフルオロケミカルビニルエーテルポリマーFVEP-10のアニオンエマルジョンで異なる基材を処理して、1%のSOFのFVEP-10及び0.4%のSOFの増量剤をもたらした。処理後、布地を160℃で1.5分にわたり乾燥させ、撥油性及び撥水性を試験した。結果を表9～12にまとめている。

【0151】

【表9】

1%SOFのFVEP-10及び0.4%SOFの種々の増量剤で処理された
コットン布地(1511.1)の性能

実施例番号	増量剤	OR	WR	SR
39	—	3	0	0
40	ヒドロフォボル™ XAN	3.5	1.5	70
41	ツビコート™ ICB	3	1.5	70
42	Ext-2	3	1	70
43	Ext-3	3	3	80
44	Ext-4	3	1	70
45	Ext-5	3	2	50

【0152】

【表 10】

1%SOFのFVEP-10及び0.4%SOFの種々の増量剤で処理された
PES/コットン布地(2861.4)の性能

実施例番号	増量剤	OR	WR	SR
46	-	3	0	0
47	ヒドロフォボル™ XAN	4	1.5	50w
48	ツピコート™ ICB	4	1.5	50w
49	Ext-2	3	1	70
50	Ext-3	3	2	80
51	Ext-4	3	2	70
52	Ext-5	3	2	50

10

【0153】

【表 11】

1%SOFのFVEP-10及び0.4%SOFの種々の増量剤で処理された
PA μ 布地(7819.4)の性能

実施例番号	増量剤	OR	WR	SR
53	-	3	0	50
54	ヒドロフォボル™ XAN	3.5	2.5	70
55	ツピコート™ ICB	3.5	1.5	70
56	Ext-2	3.5	2	70
57	Ext-3	3	2	75
58	Ext-4	3.5	2.5	75
59	Ext-5	2.5	2.5	70

20

【0154】

【表 12】

1%SOFのFVEP-11及び0.4%SOFの種々の増量剤で処理された
PES μ 布地(6145.3)の性能

実施例番号	増量剤	OR	WR	SR
60	-	1.5	1	70
61	ヒドロフォボル™ XAN	2	1	75
62	ツピコート™ ICB	2.5	1	70
63	Ext-2	2.5	1	70
64	Ext-3	2	1	75
65	Ext-4	1.5	2	80
66	Ext-5	2	2	80

30

40

【0155】

結果は、フルオロケミカルビニルエーテルポリマーと増量剤のブレンドを用いることにより、撥油性と撥水性の両方を高めることができたことを示した。

【0156】

実施例 67

実施例 67においては、FVEP-9のアニオンエマルジョンにより同じ種類の実験を繰り返した。コットン及びポリアミドマイクロファイバーをフルオロケミカルビニルエーテルFVEP-9とヒドロフォボル (Hydrophobol) XANのブレンドで処理した。ブレンドには2.5%エトクアッド (Ethoquad) (商標) 18/25を

50

添加して、槽安定性を高めた。処理剤を被着させて、1%のSOFのFVEP-9及び0.4%のSOFのヒドロフォボル（Hydrophobol）XANをもたらしした。処理後、布地を160℃で1.5分にわたり乾燥させ、撥油性及び撥水性を試験した。結果を表13にまとめている。

【0157】

【表13】

FVEP-9とヒドロフォボル™ XANとのブレンドで処理されたコットン及びPAμファイバー

実施例番号	コットン			PAμ		
	OR	WR	SR	OR	WR	SR
67	2	3	85	3.5	3.5	80

10

【0158】

実施例68

実施例68においては、MgClを用いてFVEP-7のアニオンエマルジョンを凝結させた。固形物を酢酸エチルに溶解させ、一般手順によりアルカッド（Arquad）12-50の3%溶液でポスト乳化させた。

【0159】

このエマルジョンを用いてコットン（US）及びポリアミド（US）布地を処理した。空気乾燥後及び10分の間150℃で乾燥及び硬化させた後、処理済み布地の撥油性を試験した。結果を表14に示している。

【0160】

【表14】

FVEP-7で処理されたコットン及びPAμファイバー

実施例番号	撥油性 コットン (US)		撥油性 PAμファイバー (US)	
	空気乾燥	150℃硬化	空気乾燥	150℃硬化
68	2	2	2	2

【0161】

表の結果は、良好な撥油性をカチオンエマルジョンでも得ることができたことを示している。更に、高い撥油性が処理後熱硬化を必要とせずに観察された。

【0162】

実施例69～72

実施例69～72においては、表15に示したフルオロケミカルビニルエーテルポリマーで100%コットン布地（US）を処理して、1%のSOFのFVEPをもたらしした。処理後、布地を150℃で10分にわたり乾燥及び硬化させた。処理済み布地の撥油性及び撥水性を初期及び5回家庭洗濯後に試験した。結果を表15に示している。

【0163】

【表15】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーで処理されたコットン布地

実施例番号	1% SOF FVEP	初期		5HL	
		OR	SR	OR	SR
69	FVEP-13	4	70	4	0
70	FVEP-14	4	70	3	0
71	FVEP-15	4	60	4	0
72	FVEP-16	4	70	3	0

40

【0164】

結果は、処理済み基材が初期のみでなく反復家庭洗濯後も非常に高い撥油性を有し、高

50

い耐久性処理を得たことを示唆することを示した。

【0165】

実施例73～80

実施例73～80においては、表16に示したフルオロケミカルビニルエーテルポリマーのブレンドで100%コットン布地を処理して、0.875%のSOFのFVEP及び表16に示した%のSOFのExt-1をもたらした。処理後、布地を150℃で10分にわたり乾燥及び硬化させた。処理済み布地の撥油性及び撥水性を初期及び幾つかの家庭洗濯後にも試験した。結果を表16に示している。

【0166】

【表16】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーと増量剤とのブレンドで処理された100%コットン布地

実施例 番号	FVEP	% SOF Ext-1	初期		5HL		20HL	
			OR	SR	OR	SR	OR	SR
73	FVEP-13	0.25	4	75	4	75	3	50
74	FVEP-13	0.875	4	75	4	75	3	50
75	FVEP-14	0.25	4	75	4	70	3	60
76	FVEP-14	0.875	4	75	4	70	3	60
77	FVEP-15	0.25	4	75	4	75	3	50
78	FVEP-15	0.875	4	75	4	75	3	50
79	FVEP-16	0.25	4	75	3	75	2	50
80	FVEP-16	0.875	3	75	3	75	2	50

【0167】

表の結果は、フルオロケミカルビニルエーテルポリマーとブロックイソシアネート増量剤のブレンドで非常に高い耐久性の撥油及び撥水処理剤を製造できたことを示している。撥油性及び撥水性は20回家庭洗濯後でさえも非常に高いままであった。

【0168】

実施例81～83

実施例81～83においては、単独で又はExt-6と組み合わせて1%のSOFのFVEP-17でコットン布地(US)を処理して、表17に示したSOFをもたらした。処理後、布地を10分の間150℃で乾燥及び硬化させた。処理済み布地の撥油性及び撥水性を初期及び家庭洗濯後に試験した。結果を表17に示している。

【0169】

【表17】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーと増量剤とのブレンドで処理された100%コットン布地

実施例 番号	% SOF Ext-6	初期		5HL		10HL	15HL
		OR	SR	OR	SR	OR	OR
81	0	4	70	0	0		
82	0.5	4	70	3	0	2	2
83	1	4	70	2.5	0	2	2

【0170】

データは、フルオロケミカルビニルエーテルポリマーとポリメチルアクリレートのブレンドを用いることにより撥油性に対する処理の耐久性を高めることができたことを示した。撥油性は反復洗濯後でさえも高いままであった。

【0171】

実施例84

実施例 84 においては、フルオロケミカルビニルエーテルポリマー FVEP-6 のアニオンエマルジョンをポリプロピレン SMS 不織布にパッド被着させて、1% の SOF をもたらした。1% アルコール（例えば n-ブタノール）をエマルジョンに添加し、高速スターラーで混合して、低表面エネルギーポリプロピレン布地の湿りを促進した。処理後、 $127 \pm 3^\circ\text{C}$ の温度で設定された $46\text{ cm} \times 51\text{ cm}$ シートドライヤー（ニューヨーク州ウォータータウンのウィリアムズ・アパラタス (Williams Apparatus Co. (Watertown, NY)) から入手可能）内に布地を布地面側を下にして（すなわち、面側は金属に接触し、逆側はキャンバスに接触する）入れ、2.5 分にわたり乾燥／硬化させ、その後、布地を逆にし、同じ温度で 0.5 分にわたり逆に硬化させることにより、湿った不織布を乾燥させた。処理済み不織布は 1 の撥油性をもたらした。

10

【0172】

これは、フルオロケミカルビニルエーテルポリマーで処理することにより、通常は親油性ポリプロピレン SMS 不織布に撥油性を付与できたことを示した。

【0173】

実施例 85～88

実施例 85～88 においては、表 18 に示したフルオロケミカルビニルエーテルポリマーのアニオンエマルジョンをセルロース／ポリエステル不織布にパッド被着させて、0.5～1.0% の SOF の FVEP をもたらした。処理後、 $127 \pm 3^\circ\text{C}$ の温度で設定された $46\text{ cm} \times 51\text{ cm}$ ウィリアムズシートドライヤー内に各布地を布地面側を下にして（すなわち、面側は金属に接触し、逆側はキャンバスに接触する）入れ、2.5 分にわたり乾燥／硬化させ、その後、布地を逆にし、同じ温度で 0.5 分にわたり逆に硬化させることにより、湿った不織布を乾燥させた。その後、処理済み不織布の撥油性及び撥水性を試験した。結果を表 18 に示している。

20

【0174】

【表 18】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーで処理された
セルロース／ポリエステル不織布の性能

実施例番号	FVEP	% SOF	OR	WR
85	FVEP-5	0.66	5	5
86	FVEP-6	0.66	5	4
87	FVEP-7	0.5	5	0
88	FVEP-7	1.0	6	0

30

【0175】

結果は、試験されたすべてのフルオロケミカルビニルエーテルポリマーで非常に高い撥油性（少なくとも 5）を得ることができた一方で、撥水性が試験された特定のポリマーに依存することを示した。

【0176】

実施例 89～92

実施例 89～92 においては、単独で又は THV-220 と組み合わせて（ナフィオン SE10172 乳化剤で製造された）FVEP-11 のヘキサフルオロメタキシレン溶液でコットン布地（US）及びナイロン布地を処理して、表 19 に示した % の SOF をもたらした。処理後、布地を 10 分の間 150°C で乾燥及び硬化させた。処理済み布地の撥油性及び撥水性を試験した。結果を表 19 に示している。

40

【0177】

【表 19】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーとTHV-220とのブレンドで処理された
コットン及びナイロン布地

実施例 番号	% SOF FVEP-11	% SOF THV-220	初期油		初期SR	
			コットン	ナイロン	コットン	ナイロン
89	0.1	0	2	2	0	70
90	0.1	0.9	4	4	50	70
91	0.2	0	4	4	0	75
92	0.2	0.8	5	5	50	75

10

【0178】

表19の結果は、フルオロケミカルビニルエーテルポリマーと、一般式(I)による反復単位を含まないフルオロポリマーとの混合物を用いた場合、撥油性と撥水性の両方の実質的な改善を示している。こうしたフルオロポリマーは、上の比較例C-1～C-4によって示されているように単独で用いられた時に繊維基材に撥油及び／又は撥水の特性を提供しなかった。本発明によるフルオロポリマーと組み合わせると、こうしたフルオロポリマーが繊維基材の撥液特性を改善することができることが、かくして驚くべきことに認められる。

【0179】

20

実施例93～94

実施例93～94においては、単独で又はTHV-220と組み合わせて(ナフィオンSE10172乳化剤で製造された)FVEP-11の水性エマルジョンでコットン布地を処理して、表20に示した%のSOFをもたらした。処理後、布地を10分の間150℃で乾燥及び硬化させた。処理済み布地の撥油性及び撥水性を試験した。結果を表20に示している。

【0180】

【表20】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーとTHV-220とのブレンドで処理されたコットン布地

実施例 番号	% SOF FVEP-11	% SOF THV-220	初期油		初期SR	
			コットン US	コットン US-3	コットン US	コットン US-3
93	0.1	0	2.5	2	0	0
94	0.1	0.4	5	5	50	75
93	0.2	0	4	5	0	50
94	0.2	0.8	6	6	75	70

30

【0181】

表20の結果は、本発明によるフルオロポリマーと一般式(I)の反復単位をもたないフルオロポリマーとの混合物を用いてコットン布地を処理する場合、水系用途についても撥油性と撥水性の両方の改善を認めることができたことを示している。

【0182】

実施例95～108

表21及び22に示した実施例95～108においては、65/35 PES/CO-2及び100%コットンUS-2布地をフルオロケミカルビニルエーテルポリマーで処理して、0.6%のSOFのポリマーをもたらした。処理後、布地を10分の間150℃で乾燥及び硬化させた。処理済み布地の撥油性及び染み剥離性を初期及び5回家庭洗濯後も試験した。65/35 PES/CO-2布地の結果を表21に示している。100%コットンUS-2布地の結果を表22に示している。

50

【0183】

【表21】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーで処理された 65/35 PES/CO-2 布地の
初期及び5回洗濯後の 染み剥離性

実施例 番号	FVEP	初期			5回洗濯		
		OR	染み K	染み E	OR	染み K	染み E
95	FVEP-6	3	7.5	7	2	7	7.5
96	FVEP-8	5	7.5	7.5	0	7	7.5
97	FVEP-9	5	7.5	7	0	6.5	6.5
98	FVEP-7 (カチオン系)	1	7.5	7.5	0.5	7.5	7
99	FVEP-12	4	7	6.5	1	7.5	7.5
100	FVEP-13	4	7	6.5	3	7.5	7
101	FVEP-14	4	7.5	7	3	7	7
102	FVEP-15	5	7	7.5	4	7	6.5
103	FVEP-16	4	7.5	7	3	6.5	6
104	FVEP-18	4	7.5	7	1	7	7
105	FVEP-19	4.5	7.5	7	4	7	6.5

10

20

【0184】

【表22】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーで処理された100%コットンUS-2布地の
初期及び5回洗濯後の 染み剥離性

実施例 番号	FVEP	初期			5回洗濯		
		OR	染み K	染み E	OR	染み K	染み E
106	FVEP-20	3	8	7	1	6	6.5
107	FVEP-21	3	7	6.5	0	6.5	7
108	FVEP-22	4	7.5	8	1	6.5	6.5

30

【0185】

表21及び22の結果は、フルオロケミカルビニルエーテルポリマーを用いることにより非常に良好な撥油及び染み剥離処理剤を達成できたことを示している。性能は5回洗濯後に依然として存在した。

【0186】

実施例109～112

(表23に示した) 実施例109及び111においては、65/35 PES/CO-2 布地サンプルを種々のフルオロケミカルビニルエーテルポリマーで処理して、0.6%のSOFをもたらした。実施例110及び112(これらも表23に示した)において、1.5%のSOFのExt-7を0.6%のSOFのFVEPと一緒に各布地サンプルに共被着させたことを除き、同じ処理手順に従った。上述した処理組成物のすべては、1.6%のSOFを与える10重量%のグリオキサル型パーマネントプレス樹脂(サウスカロライナ州チェスターのオムノバ・ソリューションズ(Omnova Solutions (Chester, SC))から入手できる「パーマフレッシュ(Permafresh)」(商標)ULF)、0.4%のSOFを与える2.5重量%の緩衝マグネシウム塩触媒(オハイオ州クリーブランドのB. F. グッドリッチ(B. F. Goodrich (Cleveland, OH))から入手できる「フリーキャット(Freecat)」(商標)MX)、0.05%のSOFを与える0.1重量%の非イオン界面活性剤(サウスカロ

40

50

ライナ州グリーンビルのヨークシャ・パットケム (Yorkshire Pat-Chem Inc. (Greenville, SC)) から入手できる「パットウェット (Pat-Wet)」(商標) LF-55) 及び 0.006~0.03% の SOF を与える 0.01~0.05 重量% の「エトクアッド (Ethoquad)」(商標) 18/25 を更に含んでいた。処理後、布地サンプルを 150℃ で 10 分にわたり乾燥及び硬化させた。処理済み布地の撥油性及び染み剥離性を初期及び 20 回家庭洗濯後も試験した。結果を表 23 に示している。

【0187】

【表 23】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーと増量剤とのブレンドで処理された 65/35 PES-CO-2 布地の
初期並びに 10 回及び 20 回洗濯後の 染み剥離性及び撥油性

10

実施例 番号	FVEP	Ext-7 (Y/N)	初期			10HL		20HL	
			OR	染み K	染み E	OR	OR	染み K	染み E
109	FVEP-7	N	6	6.5	7	1	0	6	6
110	FVEP-7	Y	6	7.5	8	1	0	7.5	7.5
111	FVEP-23	N	4	6.5	6	1	0	6	6
112	FVEP-23	Y	4	7.5	8	2	1	7.5	7.5

20

【0188】

表 23 の結果は、フルオロケミカルビニルエーテル組成物で処理された布地が良好な染み剥離性及び／又は撥油性を有していたことを示している。フルオロケミカル組成物へのポリオキシエチレン含有ブロックイソシアネート増量剤の添加は、染み剥離及び／又は撥油性を更に改善した。この全体的な性能改善は 20 回洗濯後でさえも続いた。

【0189】

実施例 115~126

実施例 115~126 においては、異なる基材をフルオロケミカルビニルエーテルポリマー FVEP-18 及び FVEP-19 により表 24~26 に示した濃度で処理した。処理後、布地を乾燥（空気乾燥）させるか、又は 10 分の間 150℃ で乾燥及び硬化させた（初期）。処理済み布地の撥油性及び撥水性を初期及び 5 回家庭洗濯後も試験した。100% コットン US 布地に関する結果を表 24 に示し、100% コットン US-3 布地に関する結果を表 25 に示し、ナイロン US に関する結果を表 26 に示している。

30

【0190】

【表 24】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーで処理された 100% コットン US の
初期及び 5 回洗濯後の 撥油性及び撥水性

実施例 番号	SOF FVEP	空気乾燥		初期		5 HL	
		OR	SR	OR	SR	OR	SR
115	0.5% FVEP-18	2	0	1	0	0	0
116	1% FVEP-18	2	0	4	75	2	0
117	0.5% FVEP-19	3	0	3	70	2	0
118	1% FVEP-19	4	50	4	70	4	0

40

【0191】

【表 2 5】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーで処理された100%コットンUS-3の
初期及び5回洗濯後の撥油性及び撥水性

実施例 番号	SOF FVEP	空気乾燥		初期		5 HL	
		OR	SR	OR	SR	OR	SR
119	0.5% FVEP-18	2	50	1	70	0	0
120	1% FVEP-18	3	70	3	50	0	0
121	0.5% FVEP-19	2	50	3	70	2	0
122	1% FVEP-19	3	60	4	70	3	0

10

【0192】

【表 2 6】

フルオロケミカルビニルエーテルポリマーで処理された100%ナイロンUSの
初期及び5回洗濯後の撥油性及び撥水性

実施例 番号	SOF FVEP	空気乾燥		初期		5 HL	
		OR	SR	OR	SR	OR	SR
123	0.5% FVEP-18	0	70	2	75	0	0
124	1% FVEP-18	2	70	3	75	2	70
125	0.5% FVEP-19	1	60	3	75	2	60
126	1% FVEP-19	2	70	4	75	3	60

20

【0193】

表 2 4 ~ 2 6 の結果は、フルオロケミカルビニルエーテルポリマーを用いることにより
良好な撥油性及び撥水性を達成できたことを示している。性能は、特に高い添加レベ
ルで5回家庭洗濯後に依然として存在した。

【0194】

実施例 1 2 7 ~ 1 3 0

実施例 1 2 7 ~ 1 3 0 においては、表 2 7 に示した異なる基材を F V E P - 2 4 で処理
して、0.5%のSOFをもたらしした。サンプルを1.5分の間160℃で乾燥及び硬化
させた。処理済み布地の撥油性及び撥水性を評価した。結果を表 2 7 に示している。

【0195】

【表 2 7】

PPVE1ホモポリマーで処理された基材

実施例番号	基材	OR	WR	SR
127	Co (1511.1)	4	3.5	70
128	PA _u (7819.4)	3.5	1.5	100
129	PES/Co (2681.4)	3.5	1	0
130	PES _u (6145.3)	2	2	90

40

【0196】

結果から分かるように、PPVE1ホモポリマーで処理された基材は良好な撥水及び/
又は撥油の特性を有していた。

【0197】

比較例 C - 5 ~ C - 8

比較例 C - 5 及び C - 7 においては、65/35 PES-CO-2 布地を上 の 式 (I)
の反復単位を含まない比較ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデンフルオロポリマ
ーである C - F C 3 及び C - F C 4 により 0.6% の S O F で処理した。比較例 C - 6 及

50

びC-8において、65/35 PES-CO-2布地を0.6%のSOFの各比較コポリマー及び1.5%のSOFのExt-7で処理した。処理後、各処理済み布地を10分にわたり乾燥及び硬化させ、その後、撥油性及び耐染み性を初期及び20回家庭洗濯後にも試験した。結果を表28に示している。

【0198】

【表28】

増量剤を用いて及び増量剤を用いずに比較フルオロポリマーで処理された65/35 PES-CO-2布地の初期並びに10回及び20洗濯後の 染み剥離性及び撥油性

実施例 番号	比較 フルオロポリマー	Ext-7 (Y/N)	初期			10 HL		20 HL	
			OR	染み K	染み E	OR	OR	染み K	染み E
C-5	C-FC3	N	0	6	5.5	0	0	5.5	6
C-6	C-FC3	Y	0	6.5	6	0	0	5.5	6
C-7	C-FC4	N	0	6	5.5	0	0	6	6.5
C-8	C-FC4	Y	0	6.5	6.5	0	0	6	6.5

10

【0199】

表28の結果は、単独で又は増量剤と合わせて用いられた各フルオロポリマーが処理済み布地に劣った撥油性を付与したことを示している。また、比較フルオロポリマーは、増
量剤の有無の両方で本発明のフルオロケミカルビニルエーテルより劣った染み剥離性能を
処理済み布地に付与した（上の表23参照）。 20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 03/40145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F14/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/095121 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 28 November 2002 (2002-11-28) abstract; claims 1-39 page 12, line 8 - page 14, line 28	1-11
X	EP 0 219 065 A (DAIKIN IND LTD) 22 April 1987 (1987-04-22) cited in the application abstract; claims 1-9 column 2, lines 12-50 column 3, lines 40-55	1,2,4-8, 11
X	WO 02/20676 A (TNO ; EE RENZ JEROEN VAN (NL); KRUPERS MAARTEN JOHANNES (NL); VERCAUTE) 14 March 2002 (2002-03-14) abstract; claims 1-30 page 7, line 4 - page 10, line 23 -/-	1-5,8-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

I document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2004

Date of mailing of the international search report

03/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Bergmans, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 03/40145

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03/020836 A (DADALAS MICHAEL C ; EPSCH REBEKKA (DE); KLOOS FRIEDRICH (DE); 3M INNOV) 13 March 2003 (2003-03-13) abstract; claims 1-14	1-11
P, X	WO 03/087179 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 23 October 2003 (2003-10-23) abstract; claims 1-45	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 03/40145

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02095121	A	28-11-2002	US 2003139521 A1	24-07-2003
			CA 2446669 A1	28-11-2002
			EP 1392911 A1	03-03-2004
			WO 02095121 A1	28-11-2002
			US 2003181572 A1	25-09-2003
EP 0219065	A	22-04-1987	JP 1476914 C	27-01-1989
			JP 62089713 A	24-04-1987
			JP 63025003 B	24-05-1988
			DE 3684219 D1	16-04-1992
			EP 0219065 A2	22-04-1987
			US 4766190 A	23-08-1988
WO 0220676	A	14-03-2002	AU 9439101 A	22-03-2002
			WO 0220676 A1	14-03-2002
WO 03020836	A	13-03-2003	EP 1291400 A1	12-03-2003
			WO 03020836 A1	13-03-2003
WO 03087179	A	23-10-2003	US 2003195314 A1	16-10-2003
			WO 03087179 A1	23-10-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 タン, ライアン エス.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 バッカニン, リチャード エス.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427

Fターム(参考) 4D077 AA05 AB14 BA02 BA13 DC02X DC19X DC26X DC72X D029X DE02X

DE09X DE35X

4J011 KA02 KA19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.